

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M)

OBTENÇÃO DE *NANOWHISKERS* DE CELULOSE PARA APLICAÇÃO
EM REVESTIMENTO POLIMÉRICO

CLEIDE BORSOI

Porto Alegre

2016

CLEIDE BORSOI

**OBTENÇÃO DE NANOWHISKERS DE CELULOSE PARA APLICAÇÃO EM
REVESTIMENTO POLIMÉRICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

Porto Alegre

2016

CLEIDE BORSOI

**OBTENÇÃO DE NANOWHISKERS DE CELULOSE PARA APLICAÇÃO EM
REVESTIMENTO POLIMÉRICO**

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

Aprovada em: 13/07/2016

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Eliena Jonko Birriel (UCS) _____

Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira (UFRGS) _____

Prof^a. Dr^a Rosane Angélica Ligabue (PUC) _____

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida e por me proporcionar mais essa oportunidade.

Aos professores Dr. Ademir José Zattera e Dr. Carlos Arthur pela orientação, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelo crescimento profissional, pelo apoio e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

Ao meu amor Jaime e a toda minha família pelo amor, dedicação, pelo estímulo diante das dificuldades e por serem os alicerces que me impulsionam a lutar sempre e desistir jamais.

Aos amigos Gabriela Polo e Oscar de Almeida Neuwald acadêmicos da UCS e Bruno Wolff de Fraga acadêmico da UFRGS, pelo auxílio na realização deste trabalho.

As minhas amigas e colegas de sala Daiane Romanzini e Lilian Vanessa Rossa Beltrame pelo companheirismo e lealdade em todos os momentos.

A Alessandra Baldissera, Damiane Büdke, Heitor Ornaghi Jr., Glaiton Tuzzin, pelo auxílio e colaboração em diversas etapas.

A todos os colegas do LPol (UCS) e LaPol (UFRGS) pelas diversas discussões técnicas, pelos diversos conselhos, pelas incansáveis conversas e, sobretudo, pela amizade e bons momentos de descontração.

*“Tudo que é seu, encontrará uma
maneira de chegar até você.”*

(Chico Xavier)

TRABALHOS DECORRENTES DO DOUTORADO

1. TRABALHO PUBLICADO EM PERIÓDICOS

C. Borsoi, A.J. Zattera, C.A. Ferreira. Effect of cellulose *nanowhiskers* functionalization with polyaniline for epoxy coatings. **Applied Surface Science**, 364 (2016) 124–132. Qualis A1; fator de impacto: 3,150.

C. Borsoi, M. V. G. Zimmermann, A.J. Zattera, R. M. C. Santana, C.A. Ferreira. Thermal degradation behavior of cellulose nanofibers and *nanowhiskers*. Submetido: **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. DOI: 10.1007/s10973-016-5653-x. Qualis A1; Fator de impacto: 1,781

1.1 Trabalho publicado como co-autora

M. V. G. Zimmermann, C. Borsoi, A. Lavoratti, M. Zanini, A.J. Zattera, R. M. C. Santana. Drying techniques applied to cellulose nanofibers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 35, n. 8, p.628-643, 2016. Qualis A2; Fator de impacto: 1,503

2. TRABALHOS EM AVALIAÇÃO

C. Borsoi, H. L. Ornaghi Jr, L. C. Scienza, A. J. Zattera, C. A. Ferreira. Isolation and characterization of cellulose *nanowhiskers* from microcrystalline cellulose using mechanical processing. *Submetido: Polymers and Polymer Composites*.

C. Borsoi, L. C. Scienza, A. J. Zattera, C. A. Ferreira. Micro- and Nanostructured Polymeric Coatings: Evaluation of Anticorrosive Properties. *Submetido: Progress In Organic Coatings*.

3. TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

BORSOI, C.; SCIENZA, L.C.; FERREIRA, C. A. Avaliação de diferentes métodos de modificação de microfibrilas de celulose com organosilano. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - CBPol**, 12, Florianópolis, Santa Catarina, 2013.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; FERREIRA, C. A. Revestimento Microestruturado com Celulose para Proteção contra a corrosão. **In.**: INTERCORR, 2014, Fortaleza.

BORSOI, C.; SCIENZA, L.C.; ZATTERA, A. J.; FERREIRA, C. A. Funcionalização da celulose microcristalina com polianilina. **In.**: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT, 21, Cuiabá, Mato Grosso, 2014.

BORSOI, C.; SCIENZA, L.C.; ZATTERA, A. J.; FERREIRA, C. A. Revestimento polimérico base epóxi modificada com silano e microcelulose. **In.**: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - CBPol, 13, Natal, Rio Grande do Norte, 2015.

NEUWALD, O. A.; BORSOI, C.; SCIENZA, L.C.; ZATTERA, A. J.; FERREIRA, C. A. Avaliação do envelhecimento acelerado ao UV em revestimentos poliméricos nanoestruturados. **In.**: WORKSHOP DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA - WET, X, Lajeado, Rio Grande do Sul, 2015.

RESUMO

Os revestimentos poliméricos podem atuar como uma barreira física entre os íons agressivos e o substrato metálico. Porém, uma exposição prolongada pode causar danos ao revestimento polimérico, conduzir a uma redução contínua do efeito barreira e por consequência a perda da proteção contra a corrosão. A utilização de nano materiais pode atuar aumentando o efeito barreira, proporcionando um aumento no caminho de difusão dos íons agressivos e água até o substrato metálico. Nanopartículas de celulose apresentam elevada cristalinidade e razão de aspecto, excelentes propriedades mecânicas e são proveniente de fonte renovável. Por outro lado, a polianilina (PAni) vem sendo utilizada em revestimentos devido a elevação do potencial de corrosão dos aços devido o seu comportamento redox que proporciona a formação de uma camada de óxidos estável no substrato metálico. A aderência do revestimento polimérico é fundamental para que este possa atuar como revestimento protetor contra a corrosão. Com isso, um pré-tratamento superficial a base de ácido hexafluorzircônico e a utilização de organosilanos na resina epóxi, podem ser utilizados melhorando as propriedades de proteção contra a corrosão e de aderência. O objetivo deste estudo consistiu na obtenção de *nanowhiskers* de celulose (CNW) por moagem ultrafina através da celulose microcristalina (MCC) para posterior utilização em revestimento polimérico a base de resina epóxi. A CNW foi utilizada funcionalizada ou não com PAni SE (polianilina na forma condutora – sal de esmeraldina) em comparação a MCC nas mesmas condições. Foi avaliada a incorporação de silano aminopropiltriétoxissilano (APS) na resina epóxi e a utilização de uma camada de conversão de zircônia (Zr) aplicada ao substrato metálico. Os revestimentos poliméricos foram avaliados quanto a propriedades mecânicas e à proteção contra a corrosão. As imagens da microscopia de transmissão (TEM) mostram que é possível a obtenção da CNW por meio do processo de moagem, apresentando melhor estabilidade térmica em comparação a MCC. Os revestimentos poliméricos utilizando o silano APS e a camada de conversão de Zr apresentaram as melhores propriedades físicas e mecânicas. A interação entre a carga de reforço, a resina epóxi e a superfície metálica é um fator determinante na eficiência do revestimento polimérico, pois de acordo com a análise de migração subcutânea, a superfície do aço carbono, após 1000 h de exposição, não apresentou corrosão superficial. Com relação à proteção contra a corrosão, quando incorporado a CNW funcionalizada com PAni SE ao revestimento epóxi com APS e a camada de Zr, este apresentou os melhores resultados como constatado nas análises de névoa salina e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Palavras-chave: *nanowhiskers* de celulose; polianilina; zircônia; silano APS; revestimento polimérico.

ABSTRACT

Polymeric coatings can act as a physical barrier between the aggressive ions and the metal substrate. However, prolonged exposure can cause damage to the polymer coating and conduct to a continuous reduction in the barrier effect and result in the loss of protection against corrosion. The use of nanomaterials may act by increasing the barrier effect and providing an increased diffusion path of aggressive ions and water to the metal substrate. Cellulose nanoparticles have high crystallinity and aspect ratio, excellent mechanical properties and are derived from renewable sources. On the other hand polyaniline (PAni) has been used in coatings due to the increase of the corrosion potential of the steel due to redox behavior that results in the formation of a stable oxide layer on the metallic substrate. The adhesion of the polymeric coating is essential so that it can act as a protective coating against corrosion. With this, a superficial pre-treatment based on hexafluorizircônico acid and the use of organosilanes in the epoxy resin, can be used to improve the protection against corrosion properties and adhesion. The objective of this study was to obtain cellulose *nanowhiskers* (CNW) for ultrafine grinding through microcrystalline cellulose (MCC) for subsequent use in the polymer coating based on epoxy resin. The CNW was used functionalized or not with PAni SE (polyaniline in the conductive form - emeraldine salt) compared with MCC under the same conditions. The incorporation of silane aminopropyltriethoxysilane (APS) was evaluated in the epoxy resin and the use of a zirconia conversion layer (Zr) applied to the metal substrate. The polymeric coatings were evaluated for mechanical properties and corrosion protection. Transmission microscopy (TEM) show that obtaining the CNW through the ultrafine grinding process is possible, resulting in better thermal stability compared with MCC. Polymeric coatings using APS silane and Zr conversion coating had the best physical and mechanical properties. The interaction between the reinforcing filler, the epoxy resin and the metal surface is a determining factor in the efficiency of the polymeric coating, because according to the subcutaneous migration analysis, carbon steel surface after 1000 h of exposure, showed no corrosion superficial. With regard to protection against corrosion, when incorporated CNW functionalized with PAni SE to epoxy coating with APS and the Zr layer, showed the best results as found in salt spray tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Keywords: cellulose *nanowhiskers*; polyaniline; zirconia; APS silane; polymeric coating.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- (a) estrutura química da celulose e (b) celulose I α e I β	21
Figura 2 - Estrutura da fibra vegetal, as ligações intra e intermolecular, a estrutura cristalina e amorfa da fibra de celulose.....	22
Figura 3 - Representação da CNF (a) e da CNW (b).....	23
Figura 4 - Detalhes da pedra de moagem do moinho Masuko	25
Figura 5 - Estados de oxidação e redução da PANi	29
Figura 6 - Modelo proposto por SPINKS e colaboradores (2002) para a proteção do Fe com revestimento de PIC	31
Figura 7 - Modelo proposto por Nguyen e colaboradores (2004) para a proteção do Fe com revestimento de PIC com falha - delaminação	33
Figura 8 - Representação das reações de cura entre a resina epóxi e a PANi	34
Figura 9 - Possível ligação entre a celulose e a PANi.....	36
Figura 10 - Representação da estrutura da corrosão verde.....	38
Figura 11 - Esquema da falta de coesão e adesão de um revestimento polimérico após o teste de aderência	40
Figura 12 - Representação da reação entre a resina epóxi e o silano aminopropiltrimetoxisilano	43
Figura 13 – Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.....	46
Figura 14 – Esquema do processo utilizado na obtenção dos CNW	48
Figura 15- Esquema da preparação da MCC ou CNW funcionalizada com PANi SE	49
Figura 16 – Termogramas TGA e DTG das amostras de resina líquida e resina líquida com APS.....	57
Figura 17 - FTIR das amostras RE e RE APS	58
Figura 18 – Termogramas TGA e DTG das amostras MCC, MCC PANi SE, CNW, CNW PANi SE e PANi SE.....	60
Figura 19 - Espectro FTIR (a) MCC, CNW e (b) MCC PANi SE, CNW PANi SE e PANi SE	63
Figura 20 - Difração de Raio-X das amostras MCC, CNW, MCC PANi SE e CNW PANi SE.....	65
Figura 21 – Estruturas propostas para a celulose: (a) Triclínica, I α e (b) Monoclínica, I β	67

Figura 22 - Aspecto e micrografia por MEV da amostra MCC (a) e por MET da amostra CNW (b).	68
Figura 23 - Micrografia por MEV-FEG das amostras de CNW com visualização da formação de aglomerados (a) e formação de nano estruturas (b).	69
Figura 24 - Esquema da possível formação dos aglomerados de CNW	70
Figura 25 - Micrografia por MEV-FEG das amostras de CNW PANi SE (a), e por MEV das amostras MCC PANi SE (b), PANi SE (c) e aspecto visual da amostra CNW PANi SE (d).	71
Figura 26 - Aspectos dos revestimentos poliméricos após o ensaio de resistência ao impacto	74
Figura 27 - Microscopia óptica dos revestimentos poliméricos após os ensaios de flexibilidade por mandril cônico.	75
Figura 28 – Representação da estrutura entre a epóxi, o silano APS e a camada de conversão de Zr.	76
Figura 29 - Micrografia dos revestimentos poliméricos após a análise de dureza Vickers com carga de 0,025 kg e 10 µm de espessura de indentações	78
Figura 30 - Aspecto do empolamento e dos produtos de corrosão da incisão dos revestimentos poliméricos submetidas a 1000 h de ensaio em névoa salina.	79
Figura 31 - Aspecto dos revestimentos poliméricos após (a) 500, (b) 1000 h de exposição à névoa salina e (c) aspecto após o descolamento do revestimento na análise da migração subcutânea após 1000 h de exposição à névoa salina.	82
Figura 32 - Análise de EDS dos revestimentos poliméricos após a avaliação da migração subcutânea: (a) RE, (b) RE APS – Zr, (c) RE APS/MCC – Zr e (d) RE APS/MCC PANi SE – Zr. Imagens superiores: incisão do revestimento. Imagens inferiores: distribuição elementar do oxigênio	83
Figura 33 - Análise morfológica da superfície das amostras submetidas à análise de névoa salina (a) RE, (b) RE APS – Zr, (c) RE APS/MCC – Zr e (d) RE APS/MCC PANi SE – Zr.	84
Figura 34 - Diagrama de Nyquist e circuito equivalente para o aço e aço com uma camada de conversão de Zr após a imersão em solução de NaCl 3,5% após 5 minutos de estabilização.	86
Figura 35 - Diagrama de Nyquist para os revestimentos poliméricos (a) RE, (b) RE APS – Zr, (c) RE APS/MCC – Zr, (d) RE APS/MCC PANi SE – Zr, (e) RE APS/CNW - Zr e (f) RE APS/CNW PANi SE - Zr após 30 e 90 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%	88
Figura 36 - Representação da difusão dos agentes agressivos no revestimento polimérico (a) sem CNW, com camada de Zr no aço (esquerda) e sem camada de Zr (direita) e (b) com CNW (esquerda) e CNW/PAni SE (direita)	90
Figura 37 - Circuito equivalente dos revestimentos poliméricos apresentados no diagrama de Nyquist	91

Figura 38 - Análise morfológica por MEV-FEG da fratura criogênica dos revestimentos poliméricos: (a) RE APS/CNW e (b) RE APS/CNW PANi SE..... 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação e composição dos revestimentos poliméricos com epóxi, MCC, MCC/PAni SE, CNW, CNW/PAni SE, APS e Zr.....	56
Tabela 2 - Propriedades térmicas obtidas a partir da Figura 18 para as amostras MCC, CNW, PAni SE, MCC PAni SE e CNW PAni SE	61
Tabela 3 - IC para as amostras MCC, MCC PAni SE, CNW, CNW PAni SE obtidas através da análise de Raio-X.....	65
Tabela 4 - Composição química da MCC e CNW	66
Tabela 5 - Aderência dos diferentes revestimentos poliméricos	72
Tabela 6 - Dureza Vickers dos revestimentos poliméricos com resina epóxi, MCC, CNW, MCC PAni SE, CNW PAni SE, APS e Zr	77
Tabela 7 – Parâmetros do sistema revestimento polimérico/substrato metálico após 90 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% obtidas da análise de EIS.....	91

LISTA DE SIGLAS

MCC	Celulose microcristalina
CNW	<i>Nanowhiskers</i> de celulose
CNF	Nanofibras de celulose
CNC	Celulose nanocristalina
Zr	Camada de conversão de óxido de zircônio
RE	Resina epóxi
APS	Aminopropiltriétoxisilano
PAni SE	Polianilina na forma de sal de esmeraldina
PAni BE	Polianilina na forma de base esmeraldina
PPy	Polipirol
PIC	Polímero intrinsecamente condutor
PEC	Polímero extrinsecamente condutor
MEK	Metil etil cetona
AP	Persulfato de amônio
TGA	Análise termogravimétrica
DTG	Análise da derivada termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia
DRX	Dispersão de raios-X
IC	Índice de cristalinidade
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO	20
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 NANOCELULOSE: PROPRIEDADES E OBTENÇÃO	21
3.2 POLÍMEROS CONDUTORES	27
3.2.1 Mecanismo de proteção contra a corrosão dos PIC de forma isolada	29
3.2.2 Proteção contra a corrosão utilizando PIC com outros polímeros	33
3.3 MODIFICAÇÃO DA CELULOSE COM POLÍMERO CONDUTOR	35
3.4 PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO	37
3.4.1 Proteção contra a corrosão: camada de conversão de zircônia	39
3.4.2 Proteção contra a corrosão: organosilanos	41
4.1 MATERIAIS	45
4.2 MÉTODOS	45
4.2.1 Preparação da superfície do aço carbono	47
4.2.2 Obtenção da camada de conversão de zircônia	47
4.2.3 Obtenção dos nanowhiskers de celulose	47
4.2.4 Modificação da celulose com polianilina	48
4.2.5 Obtenção e aplicação dos revestimentos poliméricos	50
4.3 CARACTERIZAÇÃO	51
4.3.1 Espessura média dos revestimentos	51
4.3.2 Resistência ao impacto	51
4.3.3 Flexibilidade	51
4.3.4 Análise de dureza Vickers	51
4.3.5 Teste de aderência	52
4.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	52
4.3.7 Análise termogravimétrica	52
4.3.8 Análises morfológicas	52
4.3.9 Caracterização química da celulose	53

4.3.10 Difração de raios-X.....	54
4.3.11 Ensaio em névoa salina.....	54
4.3.12 Migração subcutânea.....	54
4.3.13 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA EPÓXI.....	56
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MCC, MCC/PANI SE, CNW E CNW/PANI SE.....	59
5.2.1 Comportamento térmico.....	59
5.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	62
5.2.3 Difração de Raio-X	64
5.2.4 Análise química das amostras de celulose.....	66
5.2.5 Análise visual e morfológica das amostras.....	67
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS COM MCC, CNW, MCC PANI SE, CNW PANI SE, APS E ZR.....	71
5.4.1 Propriedades Físicas e Mecânicas	72
5.4.2 Resistência à corrosão	78
5.4.2.1 Ensaio de névoa salina.....	78
5.4.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS.....	85
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	94
7 CONCLUSÕES.....	96
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
REFERENCIAS	98

1. INTRODUÇÃO

Nanofibras de celulose apresentam um grande potencial de aplicações, pois apresentam razão de aspecto alta, elevada cristalinidade e propriedades mecânicas (JONOOBI et al., 2012, CASADO et al., 2014) além das propriedades importantes da celulose como: baixa densidade, biodegradabilidade e ser proveniente de fonte renovável (RAY & SAIN, 2015). A celulose é um dos materiais mais abundantes na natureza e pode ser obtido de diversas fontes, como: plantas (eucalipto, curauá e algodão), microbiana (*Acetobacter xylinum*), seres marinhos (tunicatos), frutas (coco e banana) e subprodutos da agricultura (palha de milho e de arroz) (LIU et al., 2014).

A celulose microcristalina (MCC) é uma celulose altamente purificada obtida a partir de fontes renováveis, no qual pode ser realizada a despolimerização por meio de hidrólise ácida, a fim de remover as regiões amorfas. A MCC apresenta diversos *grades* que diferem no tamanho das partículas e\ou densidade aparente. Cada lote da MCC pode ter variações por ser proveniente de diferentes fontes vegetais, como por exemplo, diferença no grau de cristalinidade entre os lotes (LEE et al., 2009; YU et al., 2012).

Os nanocristais de celulose obtidos por hidrólise ácida têm recebido especial atenção nos últimos anos, devido principalmente, por ser utilizada como carga de reforço em materiais poliméricos para a obtenção de nanocompósitos. Porém, a estabilidade térmica decresce devido aos processos de obtenção, homogeneização e secagem, no qual o processo de hidrólise ácida apresenta grupos sulfatos na superfície da celulose o que resulta em um decréscimo da estabilidade térmica. Um método alternativo a hidrólise ácida é o processamento mecânico da celulose em água, porém a nanocelulose é obtida em suspensões aquosas e deve ser seca para ser utilizada como reforço em materiais poliméricos assim, novas tecnologia e estudos com relação à secagem devem ser realizados, para que sejam preservadas as características da nanocelulose (PENG et al., 2013).

A polianilina (PAni), de forma isolada, apresenta propriedades mecânicas insuficientes para aplicações como filmes mas, com a incorporação de micro ou nanopartículas é possível melhorar tais propriedades. Assim, a polimerização da anilina em presença de micro ou nanofibras de celulose se torna uma alternativa na obtenção de partículas condutoras com propriedades mecânicas adequadas apresentando vantagens com relação à PAni de forma isolada (CASADO et al., 2014). Os compósitos celulose/PAni combinam as boas propriedades mecânicas da celulose e a condutividade da PAni, tendo aplicação em

revestimentos anti-corrosão, adesivos condutores, materiais de blindagem anti-estáticas e eletromagnéticas (LIU et al., 2014).

Para manter a integridade de um material metálico é necessário empregar um método apropriado de proteção contra a corrosão como a modificação da superfície ou a utilização de revestimentos protetores. Algumas propriedades do revestimento como o efeito barreira, a presença de inibidores ou pigmentos anti-corrosivos e a aderência do revestimento com o substrato metálico são propriedades determinantes para a eficiência dos revestimentos poliméricos.

Os revestimentos poliméricos podem ser permeáveis à água, ao oxigênio e aos íons agressivos como o Cl^- , H^+ e SO_4^{2-} . Assim, para um melhor efeito de barreira, nanopartículas podem ser incorporadas aos revestimentos a fim de aumentar os caminhos de difusão dos agentes agressivos aumentando sua resistência à corrosão (TALLMAN et al., 2002; NEMATOLLAHI et al., 2010; RAMEZANZADEH & ATTAR, 2011). Com a incorporação de nanopartículas a resina polimérica, é possível obter um material com elevada rigidez e resistência à fadiga, o que pode ser desejável para diversos setores (TANG & WEDER, 2010).

Os sistemas clássicos de pré-tratamento na superfície metálica a base de cromo ou fosfato tem sido substituídos por sistemas que geram menos resíduos e não utilizam materiais tóxicos, utilizando tecnologias limpas e não agressivas ao meio ambiente (ADHIKARIA et al., 2011; LOSTAK et al., 2013). Os benefícios da utilização de camadas de zircônia em superfícies metálicas refletem em termos ambientais e econômicos, pois a camada é isenta de metais pesados, proporcionando redução de lodos e banhos de limpeza, reduzindo a geração de efluentes além de proporcionar redução do tempo de tratamento para obtenção da camada (RAMANATHAN & BALASUBRAMANIAN, 2016).

O ácido hexafluorzircônico é um conversor de camada livre de fosfatos e de componentes voláteis, sendo seu desempenho de resistência à corrosão muito pesquisada em relação ao processo de fosfatização e cromatização. O mecanismo de reação da formação da camada de óxido de zircônio (ou zircônia) inicia com a evolução de hidrogênio e redução de oxigênio próximo a superfície metálica induzindo a dissolução do ácido e formação da camada de óxido (LOSTAK et al., 2013; GHANBARI & ATTAR, 2014; ASEMANI et al., 2016).

A utilização de organosilanos é uma alternativa quanto à utilização de tecnologias mais limpas, porém os filmes de silano depositados nos substratos metálicos não apresentam resistência mecânica e à corrosão de forma eficiente. Com isso, diversas pesquisas estão

sendo realizadas para modificar o revestimento polimérico com silano antes da aplicação no substrato metálico. A compatibilidade entre os organosilanos e as resinas poliméricas deve ser avaliada dependendo do silano e da resina utilizados (JI et al., 2007; BAGHERZADEH et al., 2012). Quimicamente modificada com silano, a resina epóxi atua como uma barreira física na proteção contra a corrosão (JI et al. 2007).

A proteção contra a corrosão está em contínua transformação, seja no desenvolvimento de processos mais limpos e econômicos como em novos produtos como melhoria no efeito barreira a gases e líquidos, maior resistência à abrasão e/ou resistência à chama. Materiais sintéticos quando associados materiais de fonte renovável, como a celulose, adquirem propriedades especiais, não encontradas nestes materiais de forma isolada. Quando se acrescenta partículas em escala nanométrica, estes efeitos podem ser ainda mais pronunciados em função da grande área superficial obtida.

Desta forma, neste trabalho, será avaliada a obtenção de CNW através de moagem ultrafina, para o desenvolvimento de revestimentos poliméricos a base de epóxi com a incorporação de MCC e CNW, modificadas ou não com PANi na forma de sal de esmeraldina (PANi SE), abrangendo a utilização de uma camada de conversão de Zr como pré-tratamento superficial do aço carbono e a modificação da epóxi com silano APS, a fim de obter um revestimento estruturado com superior performance nas propriedades mecânicas e anti-corrosivas.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é obter CNW a partir de MCC por meio do processo de moagem ultrafina, avaliar a funcionalização da CNW e MCC com PANi SE, para obtenção de revestimentos poliméricos para proteção contra a corrosão utilizando resina epóxi modificada com silano APS e um pré-tratamento superficial a base de ácido hexafluorzircônico no aço carbono.

2.1 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a obtenção da CNW por meio do processo de moagem ultrafina;
- ✓ Avaliar a incorporação de CNW e MCC funcionalizadas ou não com PANi SE na obtenção de revestimentos poliméricos;
- ✓ Avaliar a influência do silano aminopropiltrietoxisilano (APS) e da camada de conversão de zircônia nas propriedades dos revestimentos poliméricos.

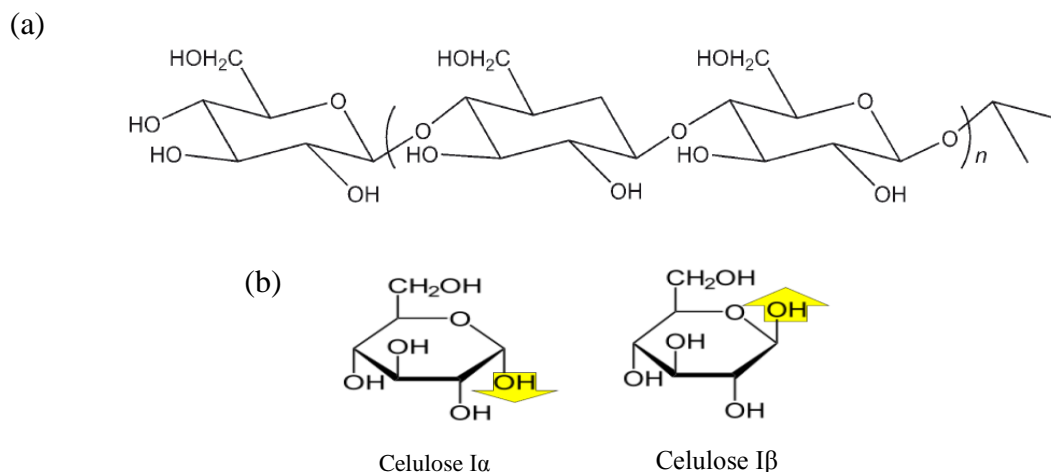
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOCELULOSE: PROPRIEDADES E OBTENÇÃO

O termo fibras naturais é designado para numerosos tipos de fibras que são obtidas de forma natural como plantas, animais e bactérias (ABDUL KHALIL et al. 2014). Já o termo fibras vegetais é utilizado para designar as fibras que são obtidas de plantas como eucalipto, curauá, algodão, sisal e de diversos subprodutos da agricultura como bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, resíduo da indústria do fumo e da indústria moveleira, entre outras fontes (MO et al., 2009; SIQUEIRA et al., 2010). Muitas destas fibras já estão presentes na natureza em quantidades apropriadas para algumas aplicações na indústria, enquanto que outras apresentam fácil adaptação de cultivo visando o aumento da produção em escala necessária para sua utilização.

As fibras vegetais são compostas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, sendo estas duas últimas removidas por hidrólise ácida. A celulose é um polissacarídeo ($C_6H_{11}O_5$), sendo o componente orgânico mais abundante da natureza. É uma macromolécula linear composta de D-anidridoglucose ligadas por unidades repetidas de β -1,4-glicosídica, sendo a unidade de repetição da celulose a celobiose. A celulose tipo I é a base da estrutura cristalina da cela unitária encontrada nas fibras vegetais, consiste de duas diferentes estruturas cristalinas: uma monoclínica - celulose I β , e outra triclínica - celulose I α (Figura 1) (MOHANTY et al., 2005; SILVA e D'ALMEIDA, 2009; NG et al., 2015).

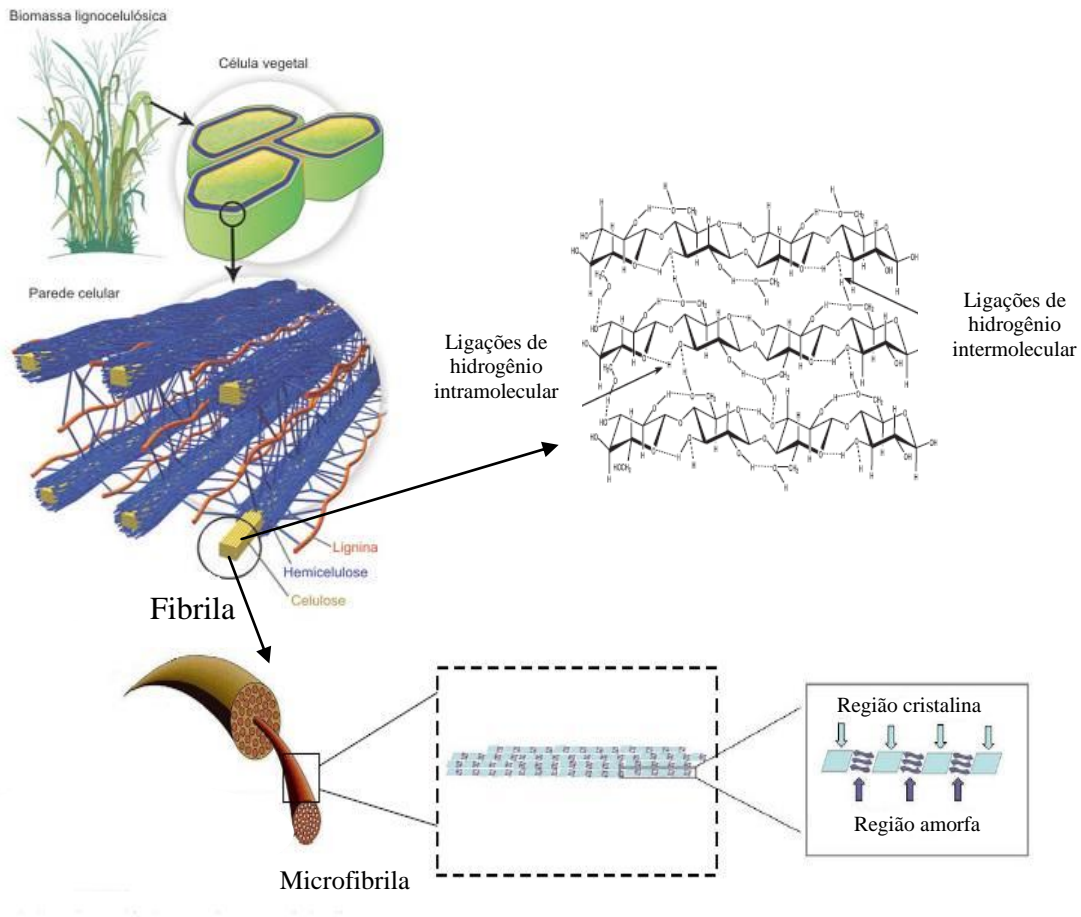
Figura 1- (a) estrutura química da celulose e (b) celulose I α e I β



Fonte: Adaptado de KELLY et al., 2007 e MOHANTY et al., 2005

A reatividade da celulose é determinada pelas interações físico-químicas entre as macromoléculas e pelos grupos funcionais. As ligações entre as hidroxilas são responsáveis pela formação da fibra vegetal (ligação intermolecular) e as ligações intramoleculares conferem resistência à fibra. Estas ligações também são responsáveis pela manutenção das regiões cristalinas tornando a celulose altamente resistente à hidrólise e conferindo excelentes propriedades físicas à celulose. A Figura 2 mostra a estrutura da fibra vegetal, as ligações intra e intermolecular, a estrutura cristalina e amorfa da fibra de celulose.

Figura 2 - Estrutura da fibra vegetal, as ligações intra e intermolecular, a estrutura cristalina e amorfa da fibra de celulose



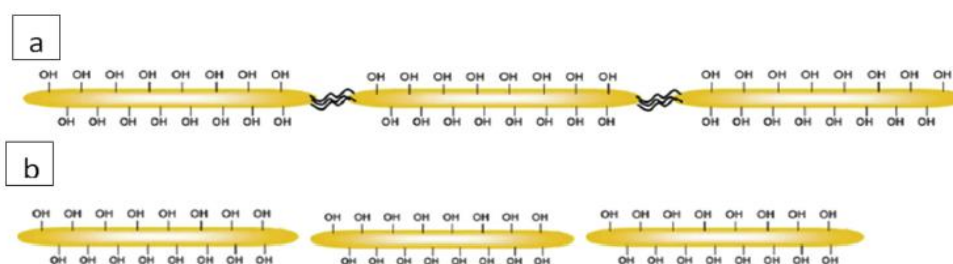
Fonte: Adaptado de LAPIDOT, 2011; SANTOS et al., 2012

As cadeias moleculares da celulose são biossintetizadas e repetidamente agregadas ao longo da cadeia para formar as microfibrilas, sendo estas compostas por domínios amorfos e cristalinos (HAAFIZ et al., 2014). Dependendo da origem da celulose, o diâmetro das fibrilas varia de 2 a 20 nm para comprimentos variados, onde cada microfibrila resulta do arranjo das

moléculas de celulose constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e regiões amorfas (desordenadas), sendo as regiões amorfas resultado da má formação da estrutura devido aos processos de cristalização (PANDEY et al., 2012). A parte cristalina de celulose, a qual é resistente, bem como insolúvel, faz com que a hidrólise ácida não seja completa (CHO et al., 2011; HAAFIZ et al., 2014).

A celulose proveniente da hidrólise ácida é chamada de *nanowhiskers* de celulose (CNW) ou celulose nanocristalina (CNC), com regiões cristalinas altamente ordenadas. Enquanto que a designação de nanofibrilas de celulose (CNF) deve ser utilizada para designar longas nanofibrilas de celulose constituídas de regiões cristalinas e amorfas. A Figura 3 mostra a representação da CNF e da CNW.

Figura 3 - Representação da CNF (a) e da CNW (b)



Fonte: Adaptado NG et al., 2015

Para Chen e colaboradores (2011) métodos como tratamento mecânico, térmico, químico e biológico permitem a obtenção de diferentes tipos de nanofibras, dependendo da matéria-prima e do pré-tratamento utilizado. Quando as microfibrilas de celulose e nanofibras são isoladas a partir de fibras vegetais, características como biodegradabilidade, biocompatibilidade e reprodutibilidade são também observadas nas nanofibras. A principal razão para utilizar a celulose em escala nanométrica é a elevada rigidez proveniente dos cristais de celulose utilizada como reforço em materiais compósitos.

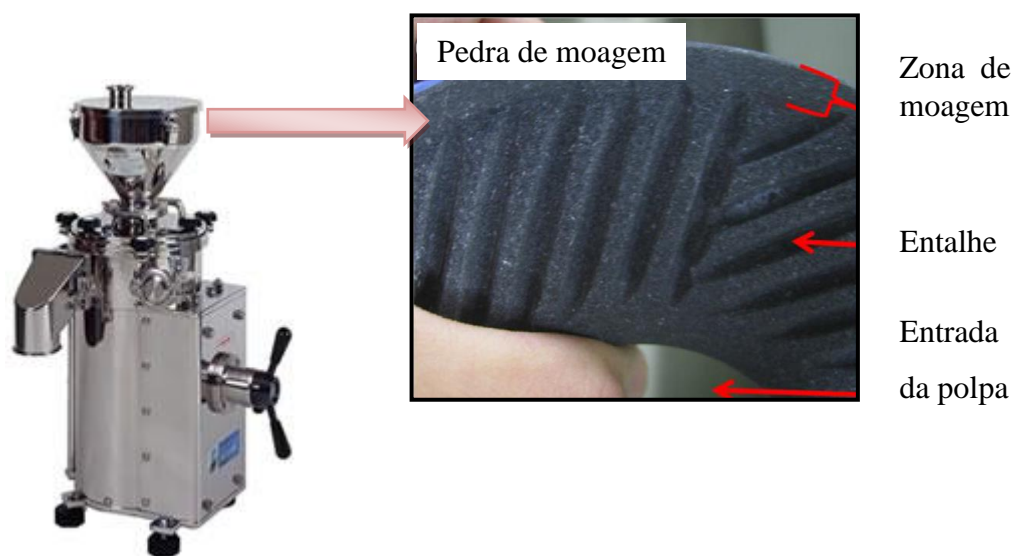
As CNF podem ser obtidas por vias enzimáticas, térmicas ou mecânicas, podendo ser incorporadas em processos de fabricação sustentáveis como na obtenção de nanocompósitos, no revestimento de biopolímeros, como agente de reforço na indústria de fabricação de papel e como ligante da obtenção de nanocompósitos de celulose-grafite com aplicação em baterias de íons-Li (ARBATAN et al., 2012).

O método mais comum de obtenção de CNW é por hidrólise com ácido sulfúrico, que remove os segmentos amorfos de celulose, deixando os segmentos cristalinos intactos para formar cristais únicos. A obtenção de CNW também pode ser realizada através de processamento mecânico utilizando celulose microcristalina (CHO et al., 2011; OKSMAN et al., 2011; HERRERA et al., 2012; ABDUL KHALIL et al., 2014; HAAFIZ et al., 2014). O processamento mecânico pode ser realizado por homogeneização a alta pressão, microfluidização, moagem, *cryo crushing* e ultra-som de alta intensidade (ABDUL KHALIL et al., 2014).

A fibrilação por meio do processo de moagem consiste basicamente na quebra de ligações de hidrogênio das paredes celulares usando a força de cisalhamento, obtendo-se uma suspensão de celulose/água em escala nanométrica (ABDUL KHALIL et al., 2014). Em estudo realizado por Jonoobi e colaboradores (2012) CNW foram obtidas a partir do processamento mecânico por moagem de resíduos do processo de obtenção de celulose, utilizando pedras ou discos de moagem, sendo considerado um processo econômico, eficiente e uma alternativa viável, agregando valor para resíduos de celulose, minimizando o impacto com sua disposição final. De acordo com Herrera e colaboradores (2012) a MCC tem sido muito utilizada como uma fonte para a produção de CNW com rendimento relativamente elevado, sendo comercialmente disponível, de alta qualidade e pureza. Assim, a CNW pode ser produzida em escala industrial de forma mais barata e livre de produtos químicos, agregando valor ao produto final.

Um processo de moagem muito utilizado é realizado com os moinhos Masuko (AFRA et al., 2013), que utilizam pedras de moagem conhecido também como *supermass coloide*, sendo a primeira empresa a construir e comercializar esse tipo de moinho para obtenção de nanocelulose (nanofibras ou *nanowhiskers*). O princípio consiste basicamente na desagregação da estrutura da parede celular devido às forças de cisalhamento geradas pelas pedras de moagem, no qual a polpa (celulose + água) passa por uma pedra estática e por uma rotativa. As nanofibras ou *nanowhiskers* que compõem a parede celular em multicamadas são individualizadas permanecendo na polpa (SIRO & PLACKETT, 2010; LAVOINE et al., 2012; ABDUL KHALIL et al. 2014). A Figura 4 mostra os detalhes da pedra de moagem do moinho Masuko.

Figura 4 - Detalhes da pedra de moagem do moinho Masuko



Fonte: Adaptado AFRA et al., 2013

A passagem da polpa no moinho pode ser controlada pelo tempo, no qual é utilizada uma bomba e a polpa passa pelas pedras por um determinado tempo ou a passagem da polpa pode ser controlada por número de passes, no qual devem ser determinados os números de passes. O método de passes foi estudado por Iwamoto e colaboradores (2005), Iwamoto e colaboradores (2007), Stelte e colaboradores (2009) e outros. Durante o processo de moagem, a força de cisalhamento gerada pelas pedras pode degradar as fibras vegetais, afetando o seu potencial de reforço e as propriedades mecânicas dos compósitos. É importante determinar as condições de operação para que não ocorra a degradação da celulose, mas que a nanocelulose seja efetivamente obtida (SIRO & PLACKETT, 2010).

Os métodos mecânicos tais como a moagem com *supermass colloider*, faz com que a celulose obtida esteja em escala manométrica, porém são obtidas CNF, pois na moagem não são removidos os segmentos amorfos de lignina e hemicelulose da fibra de celulose. Os CNW são obtidos por meio da hidrólise ácida, porém pode ser utilizado a MCC, obtida de forma comercial, para obter CNW através um processamento mecânico.

Devido às elevadas propriedades mecânicas a nanocelulose tem grande potencial de aplicação como reforço em materiais compósitos, porém como é obtida em suspensões aquosas, devem ser secas para serem utilizadas como material de reforço. É desejável que após o processo de secagem as propriedades da nanocelulose sejam preservadas (PENG et al., 2013). A remoção da água, a partir de suspensões de CNF ou CNW, é um processo que exige

uma atenção especial, pois o peso adicional da água encarece os custos de transporte e torna um inconveniente industrial o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos (NG et al, 2015).

Diversas técnicas são utilizadas para remoção da água de suspensões de nanocelulose, entre as técnicas disponíveis, a liofilização é considerada uma técnica simples e versátil. Durante o processo de congelamento de uma solução aquosa com partículas em suspensão, estas são organizadas nos espaços de crescimento dos cristais de gelo, levando a formação de uma estrutura ordenada durante a secagem com a sublimação dos cristais de gelo.

Na etapa de secagem por liofilização, além das condições de congelamento, o tamanho das partículas, a carga superficial, a concentração da suspensão e o comportamento de auto-organização das partículas de celulose, são teoricamente relacionados com a morfologia e com as propriedades do material final (HAN et al., 2013). O processo de liofilização consiste em duas importantes etapas: crescimento dos cristais de gelo (congelamento) e a sublimação das moléculas de gelo (secagem). A sublimação ocorre quando a água no estado sólido é convertida em vapor sem passar pelo estado líquido, ou seja, é realizada sob pressão consideravelmente inferior a correspondente ao ponto triplo da água e na faixa de temperatura de -20 a -50 °C. Assim, pode-se minimizar a auto-agregação das partículas de celulose (VORONOVA et al., 2012).

Cada processo de secagem devem ter seus parâmetros experimentais controlados para evitar a formação de aglomerados, como: velocidade de secagem, perfil de temperatura e o contato com o ar durante a secagem. Novas pesquisas são necessárias para compreender a influência do crescimento organizado dos cristais de gelo e a auto-organização das partículas de celulose durante o processo de liofilização (HAN et al., 2013).

Peng e colaboradores (2013) avaliaram a utilização de diferentes métodos de secagem: liofilização, extração supercrítica, *spray drying* e ao ar, com relação à estabilidade térmica das amostras de CNW e CNF obtidas em suspensões comerciais. Os autores observaram que cada método de secagem produz um tipo de morfologia e diferença com relação ao tamanho das partículas de celulose. Observaram que a CNW liofilizada é mais estável termicamente do que a CNF e que cada método de secagem resulta em porcentagens diferentes de resíduos a temperatura de 600 °C.

A nanocelulose tem recebido especial atenção nos últimos anos, devido principalmente, por poder ser utilizada como carga de reforço em materiais poliméricos para a obtenção de nanocompósitos com diversas aplicações (JONOBI, et al., 2010; VISAKH et

al., 2012; DONG et al., 2013). Porém, a compatibilidade entre os materiais lignocelulósicos e a matriz polimérica é fundamental no desempenho mecânico dos compósitos (TRINDADE et al., 2008; SIRO & PLACKETT, 2010). Os materiais poliméricos podem ser biodegradáveis ou sintéticos, como por exemplo, os estudados por: poli(acetato de vinil) (GONG et al., 2011), poliuretano (SEYDIBEYOGLU & OKSMAN, 2008), poli(ácido láctico) (FRONE et al., 2013), epóxi (ALAMRI et al., 2012) e outros.

Paakoo e colaboradores (2007) avaliaram a obtenção de nanofibrilas de celulose por meio da hidrólise enzimática mais processamento mecânico com cisalhamento e homogeneização em alta pressão, com uma fibrilação controlada até a obtenção de um emaranhado de celulose tipo I. Este processamento demonstrou-se eficiente em comparação à hidrólise ácida, sendo um processo menos agressivo o que proporciona a obtenção de celulose com uma razão de aspecto mais alta e com maior resistência mecânica.

Tang e Weder (2010) avaliaram nanocompósitos obtidos com *whiskers* (4 e 24% v/v) obtidas a partir do algodão e de animais marinhos (tunicados) em resina epóxi como matriz. Observaram que os *whiskers* de tunicados apresentam uma razão de aspecto alta, sendo seu efeito de reforço mais pronunciado do que os *whiskers* de algodão, porém o algodão é uma fonte mais acessível e tecnologicamente mais viável.

3.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) ou simplesmente polímeros condutores conduzem corrente elétrica sem a necessidade de incorporação de cargas condutoras. Já os polímeros extrinsecamente condutores (PEC) necessitam da incorporação de cargas condutivas, como o negro de fumo, fibras ou pós metálicos. Os filmes de PIC depositados sobre um metal, no estado oxidado, poderão induzir a formação ou preservação de camadas de óxidos protetores. Recebem especial atenção devido ao enorme potencial de aplicação em diversas áreas, sendo a PANi o PIC mais utilizado devido sua estabilidade química, baixo custo e relativa facilidade de síntese (MÜLLER et al., 2011).

A proteção contra a corrosão proporcionada por filmes finos de polímero condutor está relacionada a um período de tempo curto assim, é necessário combinar os benefícios de um revestimento orgânico com os benefícios do polímero condutor para que se tenha uma proteção contra a corrosão em longo prazo para substratos metálicos (MOSTAFAEI & NASIRPOURI, 2014).

Os polímeros condutores podem ser sintetizados por polimerização química ou eletroquímica. Industrialmente a síntese química é a mais apropriada, pois possibilita a produção em grande escala. A síntese química ocorre com a oxidação do monômero por meio de um agente oxidante como, por exemplo, dicromato de potássio, persulfato de amônio, cloreto férrico e outros. A obtenção dos polímeros condutores também pode ser obtida por via eletroquímica na forma de filmes sobre os eletrodos metálicos ou semicondutores. A célula eletroquímica consiste de um eletrodo de trabalho no qual o filme é depositado, um contra eletrodo e um eletrodo de referência. Os eletrodos são imersos em uma solução contendo o monômero e o eletrólito, onde o meio pode ser orgânico ou aquoso (CAMPOS et al., 1999; FAEZ et al., 2000).

Algumas variáveis influenciam na síntese dos polímeros condutores, dependendo do tipo de síntese adotada, como: potencial utilizado, densidade de corrente, composição do eletrólito, concentração do monômero, temperatura de trabalho, pH da solução, tipo de ácido utilizado, tipo e concentração de oxidante, e outras. Todos estes fatores ocasionam mudanças como a densidade de defeitos estruturais ou morfológicos.

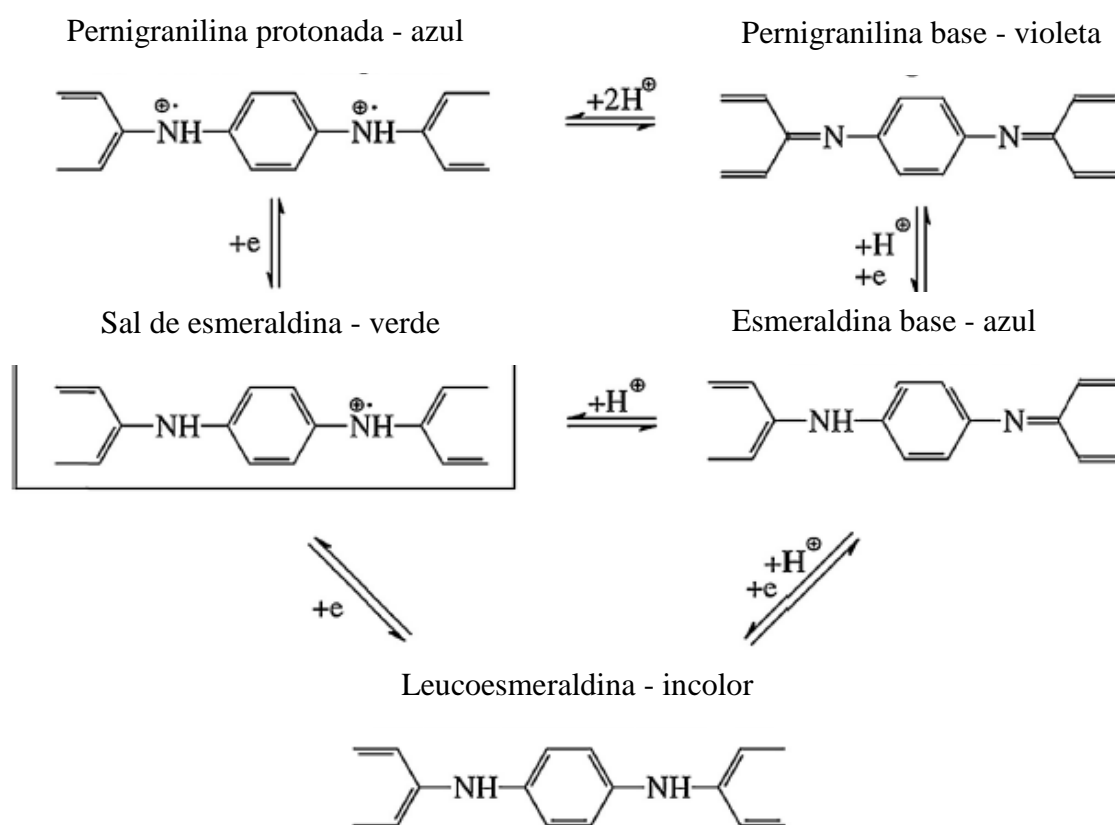
Os PIC mais estudados são o polipirrol (PPy) e a PANi, pois apresentam excelente condutividade elétrica e térmica, propriedades químicas (oxidação/redução), relativa facilidade de síntese, porém, de forma isolada apresentam propriedades mecânicas insuficientes para aplicações como filme (KELLY et al., 2007; MÜLLER et al., 2011; LIU et al., 2014; NAVARCHIAN et al., 2014). O monômero da PANi, a anilina, apresenta menor custo em relação ao demais, tais como polipirrol, politiofeno e o poli(p-fenileno), sendo um dos polímeros condutores mais estudados e utilizados (BHADRA et al., 2009; ZHENG et al., 2012; NAVARCHIAN et al., 2014).

Os polímeros condutores podem ser utilizados como capacitores e flexíveis supercapacitores (YANG et al., 2015), modificação de argila para aplicação em compósitos na proteção contra a corrosão (NAVARCHIAN et al., 2014), na remoção de mercúrio (II), arsênio, cromo, entre outros efluentes industriais (ZHENG et al., 2012), inibidores de corrosão (GONÇALVES et al., 2011), em blendas com polímeros convencionais (LEE et al., 2012) e outras aplicações.

As formas de oxidação da PANi são: leucoesmeraldina, sal de esmeraldina, base esmeraldina e pernigranilina, sendo estas transições evidenciadas pela mudança de cor. A Figura 5 apresenta os diferentes estados de oxidação e redução da PANi. Os estados de oxidação são: estados completamente oxidado e isolante (leucoesmeraldina, incolor),

parcialmente oxidado e condutor (sal de esmeraldina, verde), parcialmente oxidado e isolante (base esmeraldina, azul), completamente reduzido e isolante (pernigranilina, violeta). Destes estados de oxidação o sal de esmeraldina é o produto obtido da polimerização como estado condutor. A redução da esmeraldina para leucoesmeraldina e a oxidação da pernigranilina reduzem a condutividade da PANi (STEJSKAL et al., 2010; GONÇALVES et al., 2011; KOHL & KALEDOVÁ, 2015). Assim, estes estados de oxidação são utilizados de acordo com a aplicação final do material com a PANi.

Figura 5 - Estados de oxidação e redução da PANi



Fonte: Adaptado de KOHL & KALEDOVÁ, 2015.

3.2.1 Mecanismo de proteção contra a corrosão dos PIC de forma isolada

A deposição de uma camada de PANi em substrato metálico via síntese eletroquímica começou na década de 80 com De Berry, onde estes sistemas reduzem a corrosão em metais (BISCARO et al., 2002).

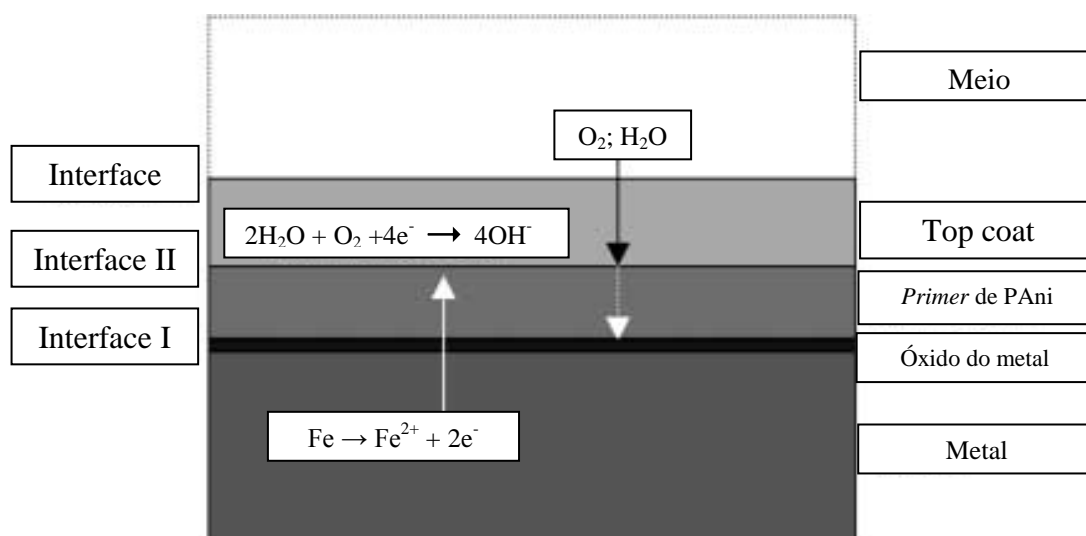
A proteção contra a corrosão proporcionada pela PANi pode estar relacionada ao efeito de inibidor ou de revestimento protetor. O efeito de inibidor é proporcionado pela presença do grupo funcional C=N que pode ser adsorvido na superfície do metal, restringindo as reações catódicas e anódicas entre o metal e o meio (FANG et al., 2007). Para formar um revestimento protetor contra a corrosão utilizando PANi, como a resina do sistema, é necessário que o filme apresente coesão suficiente, ou seja, o filme deve ser auto-sustentado e estar em contato com o metal, formando um rede contínua de proteção (SILVA et al., 2012; JAFARZADEH et al., 2016).

Os PIC vêm sendo empregados na obtenção de revestimento utilizados na proteção contra a corrosão, tanto na sua forma dopada ou desdopada. Na forma dopada os polímeros condutores protegem o aço contra a corrosão de forma anódica (formando óxidos protetores), agindo também de forma a regenerar defeitos no revestimento com uma camada passiva de óxido (SATHIYANARAYANAN et al., 2006; BALDISSERA, 2008; BALDISSERA & FERREIRA, 2012).

A proteção contra a corrosão proporcionada pela PANi está relacionada ao seu efeito catalítico redox, que proporciona a formação de uma camada de óxido estável no substrato metálico, que pode atuar como uma barreira impedindo a passagem de oxigênio, hidrogênio, água, e outros íons agressivos que poderão iniciar o processo de corrosão do substrato metálico. O óxido de ferro, o qual é insolúvel em água, atua como uma barreira física sobre o substrato metálico, sendo que o efeito barreira proporcionado pela camada de óxido está relacionado à resistência elétrica, a qual impede o fluxo entre a região anódica e a catódica (SPINKS et al., 2002; ARMELIN et al., 2008; KOHL & KALEDOVÁ, 2015; JAFARZADEH et al., 2016).

O mecanismo de proteção contra a corrosão proporcionado pela PANi sugere o deslocamento eletroativo na interface metal/solução para a interface polímero/solução. A Figura 6 apresenta um mecanismo proposto por Spinks e colaboradores (2002). Este mecanismo sugere que a concentração de O_2 transversal à camada de PANi e a condutividade elétrica da camada de PANi promovam mais reações catódicas na interface II do que na interface I. As reações catódicas e anódicas promovem aumento do pH na superfície do metal, assim óxidos estáveis como Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ e $\alpha-Fe_2O_3$ são formados.

Figura 6 - Modelo proposto por SPINKS e colaboradores (2002) para a proteção do Fe com revestimento de PIC

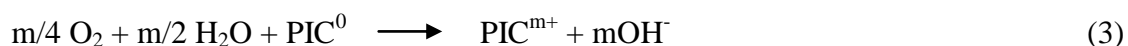


Fonte: Adaptado de SPINKS et al., 2002

A redução catódica do O_2 na interface polímero/metal ocasiona o aumento do pH (equação 1).



Quando esta reação ocorre em um revestimento com poros, trincas ou falhas o aumento do pH ocasiona o descolamento do revestimento polimérico do metal, assim a utilização dos PIC amenizam as reações catódicas na interface (equação 2) e se re-oxidam (equação 3).



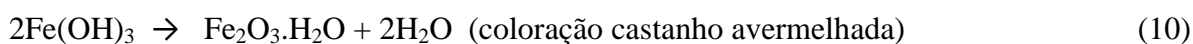
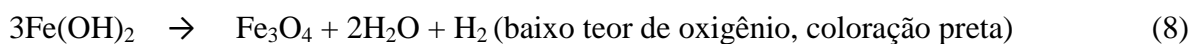
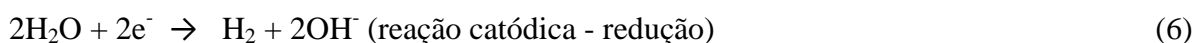
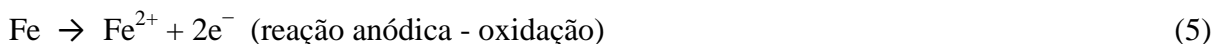
A polianilina na forma de sal de esmeraldina (PAni SE) reage com o íon OH^- passando para a forma base de esmeraldina (PAni BE) (equação 4) limitando o aumento do pH da interface polímero/metal estabilizando as reações de descolamento catódico e diminuindo a

propagação da corrosão comparada com os revestimentos poliméricos convencionais (SPINKS et al., 2002).



A eficiência de um revestimento orgânico para atuar como protetor da corrosão depende de sua aderência na superfície metálica agindo como efeito barreira, restringindo as reações anódicas e/ou catódica, inibindo o processo de corrosão.

Na Figura 6 observa-se a camada de PAni na qual são formados óxidos como Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a formação de diferentes óxidos se deve à diferença entre os potenciais redox e espécies com baixo potencial redox se formam preferencialmente. As reações de corrosão podem ser representadas por um mecanismo cujas reações dependem das características do meio, em um meio neutro e básico, tem-se a oxidação do metal e a redução da água (equações 5 - 10). Porém, a camada de Fe_3O_4 pode ter sua formação inibida, pois é possível que quanto maior e melhor for à camada do PIC mais compacta será a primeira camada de óxido $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o que irá inibir a passagem de O_2 através do óxido (MERÇON et al., 2004; GONÇALVES et al., 2011).

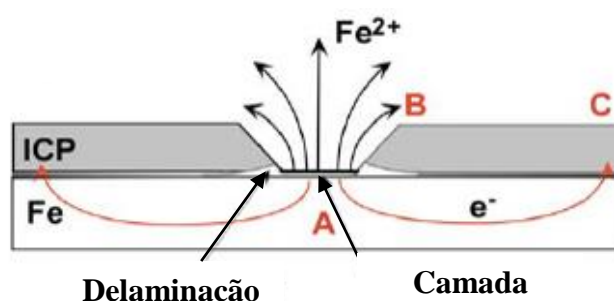


Os revestimentos poliméricos constituídos por PIC são capazes de proteger o substrato metálico mesmo contendo falhas, trincas e poros, expondo o substrato metálico diretamente ao eletrólito. Este comportamento se deve a capacidade dos PIC em se autorregenerar nas

regiões do metal próximas ao filme polimérico (WESSLING & POSDORFER, 1999; NGUYEN et al., 2004; SATHIYANARAYANAN et al., 2006).

A Figura 7 mostra a perda do filme passivo com diminuição do estado de oxidação do PIC e consequente perda na condutividade elétrica, não atuando na proteção contra a corrosão do metal. Quando a redução do PIC fica mais acentuada na área da falha e também na interface PIC/metal o processo de corrosão pode ocasionar o descolamento do PIC do metal ocasionando um isolamento elétrico do revestimento do PIC (NGUYEN *et al.*, 2004).

Figura 7 - Modelo proposto por Nguyen e colaboradores (2004) para a proteção do Fe com revestimento de PIC com falha - delaminação



Fonte: Adaptado de NGUYEN et al., 2004

3.2.2 Proteção contra a corrosão utilizando PIC com outros polímeros

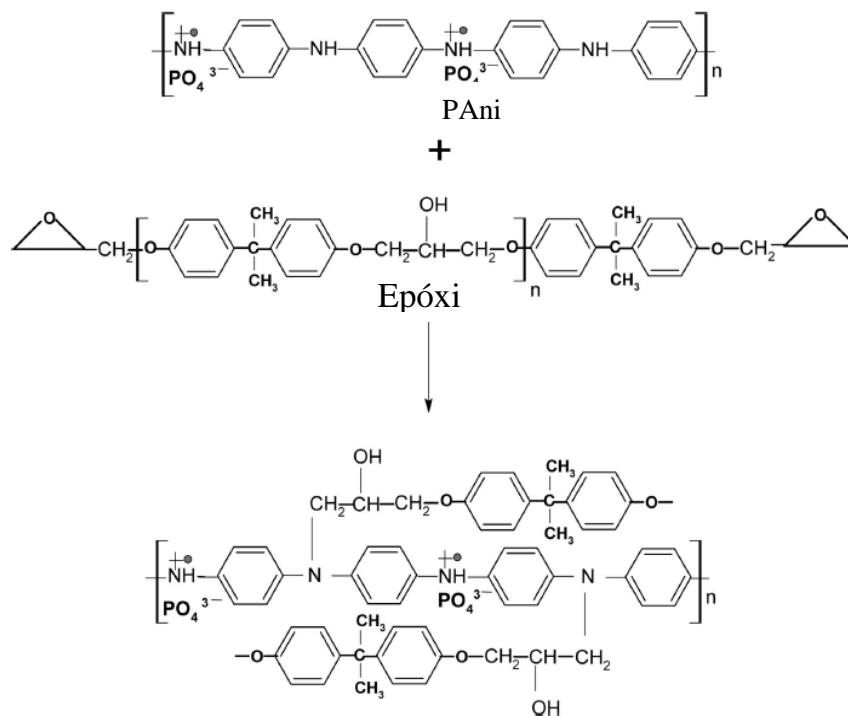
Sathiyarayanan e colaboradores (2006) avaliaram o desempenho do revestimento de epóxi com 1% PANi sintetizada com ácido fosfórico, na proteção contra a corrosão do aço carbono. Os autores observaram que o revestimento obtido é capaz de proteger o aço carbono tanto em meio ácido como em meio salino.

Baldissera e Ferreira (2012) avaliaram o efeito do revestimento de resina epóxi modificado com diferentes formas da PANi na proteção contra a corrosão do aço carbono. Os autores utilizaram resina epóxi com PANi BE, PANi SE, PANi sulfonada e fibras de PANi, utilizaram também a resina modificada com fosfato de zinco, cromato de zinco em meio 3,5% de NaCl. Os autores observaram que os revestimentos preparados com as diferentes formas da PANi apresentaram melhores resultados na proteção contra a corrosão comparados à resina pura. Somente a PANi BE, não dopada, apresentou resultados inferiores, sendo a melhor formulação obtida com a utilização da PANi sulfonada. Os autores concluíram que os resultados obtidos com resina epóxi e PANi podem ser utilizados como um revestimento

protetor na proteção contra a corrosão do aço carbono em ambientes agressivos como a atmosfera marinha.

Siva e colaboradores (2014) avaliaram a utilização de 10% de PANi como endurecedor da resina epóxi. A cura da epóxi foi evidenciada pela análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), apresentando melhores resultados com relação a proteção contra a corrosão. Através do potencial de circuito aberto observaram que houve um enobrecimento do mesmo em função da passivação do metal devido a capacidade redox da PANi. Os autores avaliaram a capacidade de auto-cura do compósito epóxi-PAni o qual foi constatado por meio da técnica de Varredura por Eletrodo Vibracional (SVET) onde ocorreu a supressão do fluxo de corrente anódica na área do defeito. Os autores sugeriram que a ligação entre a PANi e a epóxi ocorre no grupamento NH da PANi e o glicidil éter da epóxi, conforme demonstrado na Figura 8.

Figura 8 - Representação das reações de cura entre a resina epóxi e a PANi



Fonte: Adaptado de SIVA et al., 2014

Em estudo realizado por Radhakrishnan e colaboradores (2009) foram obtidos diferentes nanocompósitos com nanopartículas de óxido de titânio (TiO₂) e PANi em matriz de poli(vinil butiral). Os autores observaram que a adição das nanopartículas de TiO₂ melhoram

claramente a proteção contra a corrosão do aço inoxidável. Os mecanismos de proteção ocorrem por diferentes formas com a melhoria das propriedades de barreira e comportamento redox da PANi. Observaram que mesmo que a resina seja danificada, os aditivos promovem um efeito de cura e evitam falhas catastróficas.

3.3 MODIFICAÇÃO DA CELULOSE COM POLÍMERO CONDUTOR

A combinação de dois materiais distintos leva à formação de um material híbrido com propriedades distintas em relação aos dois materiais de forma isolada. O grande interesse da nanotecnologia são as propriedades especiais mostradas por estes materiais recebendo especial atenção da academia e da indústria (BALDISSERA et al., 2013). A formação do nanocompósito não ocorre apenas com uma simples mistura de materiais, mas sim com o encapsulamento do material orgânico ou inorgânico com o polímero condutor (GANGOPADHYAY & DE, 2000).

O caráter altamente hidrofílico da celulose está associado à baixa compatibilidade com as matrizes poliméricas hidrofóbicas ocasionando perdas nas propriedades mecânicas e absorção de água (ABDELMOULEH et al., 2004; SIRO & PLACKETT, 2010; DONG et al., 2013; OKSMAN et al., 2016). A fim de reduzir o caráter hidrofílico das fibras de celulose, melhorando com isso a adesão, é necessária uma modificação química da superfície da fibra (ABDELMOULEH et al., 2004; OKSMAN et al., 2016).

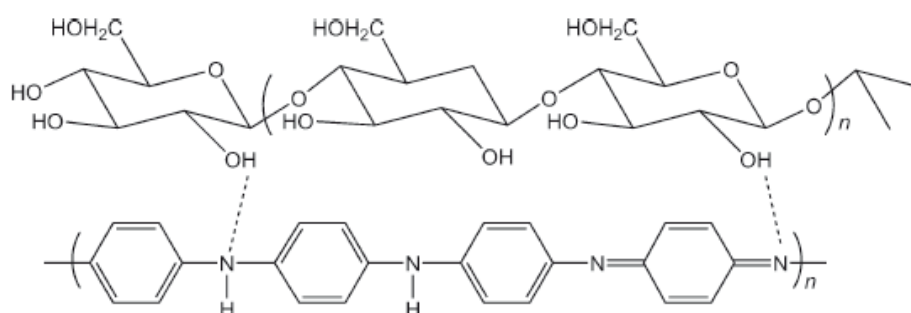
A modificação dos grupos da celulose por meio da polimerização direta de monômeros é um dos processos mais úteis, porém pode ser realizada a grafitação ou a utilização de agentes de acoplamento (PANDEY et al., 2012), que promovam ligações químicas entre a matriz e o reforço ou alterem a tensão superficial do reforço para permitir um molhamento eficiente, melhorando a adesão entre o reforço e a matriz (NAIR et al., 1996; SUMMERSCALES et al., 2010; RAY & SAIN, 2015).

A polimerização química de um PIC sobre a fibra de celulose tem atraído recentemente a atenção para obtenção de compósitos e há diversas aplicações utilizando a combinação destes materiais (LEE et al., 2012). Fibras celulósicas podem ser revestidas com polímero condutor por diferentes métodos, mas o mais utilizado é a polimerização do monômero em presença da fibra (YOUSSEF et al., 2012). Porém, as interações intra e intermolecular das pontes de hidrogênio entre a celulose e a PANi determinam a melhora nas propriedades mecânicas se não houverem perdas na interação (RAY & SAIN, 2015).

Para Mo e colaboradores (2009) a superfície em que a PANi será depositada atuará como modelo para o crescimento da mesma, assim, na superfície da celulose ocorrerá o crescimento rápido da PANi com formação de camadas maiores por toda a superfície. Durante a polimerização da PANi na celulose ocorre a formação da ligação de hidrogênio entre os cátions da PANi e o grupo hidroxila da celulose.

Kelly e colaboradores (2007) obtiveram compósitos com papel *kraft*, PANi ou PPy. Após o tratamento das fibras com anilina ou pirrol estas foram utilizadas para obtenção de compósito com: fibra/polímero condutor/prata. Os autores concluíram que a obtenção das fibras com polímero condutor e/ou com prata foram obtidas com sucesso, sendo as fibras de celulose totalmente encapsuladas pela PANi ou PPy. Os autores sugeriram que a ligação entre a fibra e o polímero condutor é obtida através do grupamento N ou NH do polímero e o grupo OH da superfície da fibra, conforme Figura 9.

Figura 9 - Possível ligação entre a celulose e a PANi



Fonte: KELLY et al., 2007

Pandey e colaboradores (2012) relatam em seu trabalho que nanocompósitos obtidos a partir de nanofibras de celulose e um polímero semiconductor podem ser obtidos utilizando PANi e poli(*p*-fenileno-etileno) derivado de amônio quaternário. As nanofibras de celulose contendo cargas superficiais aniônicas, que modificadas com polímero semiconductor, formam dispersões estáveis em solventes polares e ácido fórmico. As nanofibras revestidas com um polímero condutor formam filmes de nanocompósitos condutores que apresentam condutividade elétrica alta e rigidez mecânica elevada, o qual não seria possível obter para os materiais de forma isolada.

De Souza e colaboradores (2011) avaliaram a obtenção de compósitos de PANi em fibra de coco. As fibras de coco foram tratadas com hipoclorito de sódio para diminuição da quantidade de lignina, pois esta compete com o oxidante utilizado para oxidar o monômero. Os autores concluíram que a modificação das fibras de coco com polianilina se torna viável para a utilização em sensores de temperatura e pressão, pois a fibra obtida possui um recobrimento esverdeado capaz de conduzir eletricidade.

3.4 PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

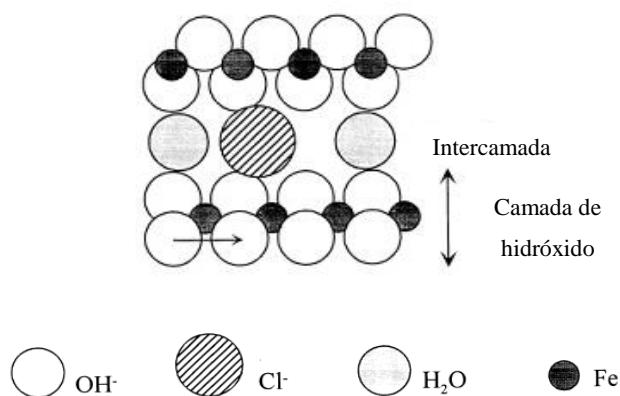
A corrosão pode ser definida como a degradação/deterioração de um material quando este reage com o ambiente em que está exposto de forma química ou eletroquímica. Nos processos corrosivos devem ser relacionadas diversas variáveis como: o substrato metálico, o meio corrosivo e às condições operacionais, para escolha adequada do material para ser utilizado em determinados equipamentos ou instalações. Os problemas ocasionados pela corrosão podem ser perdas econômicas como substituição de peças e equipamentos, custos com manutenção, perdas de produtos, contaminação do meio-ambiente e de produtos, perda de vidas, e outras (GENTIL, 2003).

As reações de corrosão implicam na transferência de elétrons entre um elemento químico do material e o meio em que está exposto. Essa transferência de elétrons pode ocorrer através do mecanismo químico (corrosão química), ou através do mecanismo eletroquímico, (corrosão eletroquímica) (MARIANO *et al.*, 2006). As reações de corrosão eletroquímicas envolvem reações anódicas (oxidação do material metálico) e catódicas envolvendo o meio em que o material está exposto, porém a proteção do metal impõe uma barreira ao acesso das espécies agressivas minimizando o processo corrosivo (ABREU *et al.*, 2012).

A corrosão pode ser classificada considerando a aparência ou a forma de ataque, e pelos diferentes mecanismos e causas. Existem diversos tipos de corrosão, algumas são descritas e podem ser classificadas segundo a morfologia como: corrosão uniforme, intergranular, por placas, por pites e outras (GENTIL, 2003). A corrosão pode se apresentar de diversas formas como, por exemplo, a corrosão verde, que é formada por duplas camadas de hidróxido de Fe (II-III) caracterizado por uma estrutura cristalina que consiste em camadas lamelares compostas por camadas de carga positiva e cargas de balanceamento de ânions localizadas na região lamelar. As camadas são formadas contendo Fe (II) e Fe (III) com diversos ânions intercalados como: Cl^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} e água preenchendo os espaços

intermediários (Figura 10). A corrosão verde com base no ânion Cl^- é considerada a forma menos estável de corrosão verde, com relação às formas com os ânions (PINEAU et al., 2008; SWIETLIK et al., 2012; USMAN et al., 2012).

Figura 10 - Representação da estrutura da corrosão verde



Fonte: USMAN, et al. 2012

As resinas epóxi são consideradas o tipo de revestimento orgânico mais utilizado para proteção do aço. Esta proteção está relacionada principalmente às propriedades de aderência, resistência química, resistência à abrasão e ao impacto, boas propriedades de isolamento elétrico e forte adesão em substratos heterogêneos. A elevada densidade de reticulação e a aderência ao substrato metálico são fatores responsáveis pela alta resistência à corrosão (NIKRAVESH et al., 2011, CONRADI et al., 2014; NAVARCHIAN et al., 2014; CHRUSCIEL & LESNIAK, 2015; RAMANATHAN & BALASUBRAMANIAN, 2016).

A resina epóxi é considerada uma das mais importantes classes dos polímeros termorrígidos sendo utilizada em várias aplicações como adesivos, revestimentos, matriz para compósitos, na construção civil, e outras (TANG & WEDER, 2010). Apresenta boas propriedades mecânicas, térmicas e químicas, o que contribui para ampliar o campo de utilização (ALLAHVERDI et al., 2012; AZEEZ et al., 2013). Podem ser utilizadas como revestimentos de alta resistência química e de alta aderência, tintas marinhas, isolamento elétrico, pisos, laminados, brindes e outras. O campo com maior utilização das resinas epóxi é na área de revestimentos, pois apresentam excelente resistência mecânica e de adesão para diversos tipos de superfícies.

Os revestimentos de epóxi auxiliam no controle da corrosão em substratos metálicos sujeitos a íons agressivos, pois o revestimento atua como uma barreira física controlando a

penetração dos íons. O revestimento de epóxi puro pode ser suscetível a danos de abrasão, desgaste da superfície e suscetível à iniciação e propagação de fissuras devido a sua estrutura altamente reticulada. Porém, o desempenho do efeito de barreira pode ser melhorado com a incorporação de uma carga (micro ou nanopartículas) diminuindo a porosidade e tornando tortuoso o caminho de difusão dos íons agressivos (SHI et al., 2009; RAMEZANZADEH & ATTAR, 2011; CONRADI et al., 2014).

A resina epóxi pode ser utilizada para obtenção de compósitos utilizando cargas (materiais de reforço) orgânicas e inorgânicas para melhorar as propriedades como estabilidade dimensional e propriedades térmicas. Os materiais de reforço mais utilizados e estudados são as nanopartículas como nanotubos de carbono, nanoargilas e nanocelulose. Nanopartículas podem ser incorporadas à resina epóxi para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de adesão, sendo utilizada uma baixa concentração da nanopartícula (ALLAHVERDI et al., 2012; JIN & PARK, 2012). Com a incorporação de nanopartículas à resina epóxi pode-se obter um material com elevada rigidez e resistência à fadiga, o que pode ser desejável para o setor aeroespacial (TANG & WEDER, 2010).

A fim de melhorar a proteção contra a corrosão e a aderência dos revestimentos poliméricos nos substratos metálicos, são realizados pré-tratamentos superficiais nas superfícies metálicas, antes da aplicação dos revestimentos poliméricos ou tintas, ou a modificação das resinas. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, que apresentam menor desvantagem ambiental, energética e de processo, a utilização da camada de conversão química a base de ácido hexafluorzircônico e a utilização de organossilanos, como pré-tratamento ou modificando os revestimentos orgânicos através da incorporação, se tornam promissoras na busca de melhores revestimentos e na substituição de tecnologias prejudiciais (MOHAMMADLOO et al., 2014; JIANG et al., 2015).

3.4.1 Proteção contra a corrosão: camada de conversão de zircônia

Os pré-tratamentos industriais tradicionais são baseados em fosfatos e cromatos, sendo utilizados para melhorar a resistência à corrosão com a melhora da adesão do revestimento polimérico ao substrato metálico. A adesão pode ser definida como o estado em que duas superfícies são mantidas unidas por forças interfaciais, que podem ser químicas ou físicas. A falta de adesão significa o descolamento do revestimento orgânico do substrato metálico, já a falta de coesão está relacionada ao descolamento que ocorre a partir das camadas internas do

revestimento assim, as forças de ligação do revestimento polimérico/substrato metálico são mais fortes do que as forças do revestimento (GHANBARI & ATTAR, 2014). A Figura 11 apresenta as falhas de adesão e de coesão de um revestimento polimérico após o teste de aderência.

Figura 11 - Esquema da falta de coesão e adesão de um revestimento polimérico após o teste de aderência



O desenvolvimento de novos pré-tratamentos leva em consideração a toxicidade e o impacto ambiental, sendo os sistemas baseados em zircônia, alternativas promissoras para substituição de tecnologias prejudiciais ao meio ambiente, como a fosfatização e a cromatização (LOSTAK et al., 2014; ASEMANI et al., 2016). Um material que se destaca para a proteção de substratos metálicos é óxido de zircônia (ZrO_2), sendo resistente em muitos ambientes com os que contém ácidos minerais e orgânicos, e ambientes salinos. A aplicação sobre a superfície metálica pode ser realizada pelo processo sol-gel ou por imersão em solução de conversão de ácido hexafluorzircônico (H_2ZrF_6) (YOKOYAMA et al., 2013; MOHAMMADLOO et al., 2014).

A formação da camada de conversão de óxido de zircônia na superfície metálica aumenta a concentração de oxigênio na superfície, resultando na melhora das propriedades de aderência com o incremento de componentes doadores de elétrons. Por outro lado, a melhora na aderência pode ser atribuída aos íons fluoreto adsorvidos na superfície metálica e pequena quantidade de íons metálicos, a partir do próprio metal (GHANBARI & ATTAR, 2014; LOSTAK et al., 2014).

O mecanismo de reação da formação da camada de óxido de zircônio (ou zircônia) inicia com a liberação de hidrogênio e redução de oxigênio (equação 11) próximo a superfície metálica induzindo a dissolução do metal (equação 12) devido à redução do oxigênio (LOSTAK et al., 2013; ASEMANI et al., 2016).



Com isso, a alcalinização da interface conduz à formação de revestimentos de conversão ZrO_2 como apresentado na equação 13. Um aumento do pH favorece a precipitação do filme de óxido de zircônia hidratado nos sítios micro-catódicos formados (LOSTAK et al., 2013; ASEMANI et al., 2016).



De acordo com Ghanbari e Attar (2014) a camada de conversão à base de zircônia pode aumentar as interações químicas e físicas entre o revestimento epóxi e o substrato metálico levando à melhoria das forças de adesão, sendo necessário realizar a pós-cura com temperaturas acima de 100 °C para que ocorra a evaporação da água e o aumento das ligações químicas entre o revestimento epóxi e a camada de conversão. A formação destas ligações são importantes, pois diminuem o descolamento do revestimento quando submetidos aos íons agressivos e conseqüentemente as reações de corrosão.

Mohammadloo e colaboradores (2014) avaliaram as diferentes condições para deposição da camada de conversão de zircônia em aço utilizando o ácido hexafluorzircônico. As melhores condições de obtenção foram determinadas como sendo: temperatura da solução de 20 a 30 °C, tempo de imersão de 60 a 120 s, pH = 4 e concentração ácida de 4% vol, sendo estes parâmetros avaliados por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, curva da polarização e análise morfológica. Na sequência avaliaram a utilização de um nanocompósito (epóxi + 3% de nanoargila) como revestimento polimérico protetor do aço e observaram que a camada de Zr pode aumentar o desempenho à corrosão e melhorar a adesão do revestimento polimérico com relação a sua não utilização.

3.4.2 Proteção contra a corrosão: organosilanos

Os grupos funcionais amino, epóxi e metacrilato, podem reagir com outros grupos químicos ou com as matrizes poliméricas melhorando a interação entre a matriz e os materiais de reforço. Os organosilanos são denominados de agentes de acoplamento e são

extensivamente utilizados no tratamento de nanopartículas, superfícies ou fibras, com caráter polar, reduzindo a hidrofiliabilidade ou modificando a energia superficial com o objetivo de reduzir a contribuição polar do material hidrofílico, melhorando a interação fibra/matriz polimérica (ABDELMOULEH et al., 2005; XIE et al., 2010; FERRARI et al., 2012).

Um composto que tenha pelo menos uma ligação de carbono e silício ($\text{CH}_3\text{-Si}$) é denominada como um organosilano. A estrutura química do silano pode ser representada como $\text{R}_{(4-n)}\text{-Si-(R'X)}_n$ ($n = 1,2$) onde: X é o grupo organofuncional (amina, vinil, metacrilato, glicidóxi, mercapto, e outros) com R' como ligação alquila e R o grupo alcóxi (metóxi OCH_3 , etóxi OC_2H_5 ou acetóxi OCOCH_3), no qual se hidrolisa para formar uma solução com grupos silano capazes de reagir com outros grupos (ABDELMOULEH et al., 2002; SALON et al., 2005; JI et al., 2007; KIM, et al., 2010; XIE, et al., 2010; FERRARI et al., 2012; KUMAR & KUMAR, 2012).

Os silanos podem ser utilizados em diversas finalidades, como, por exemplo, para melhorar a resistência à corrosão e a adesão de revestimentos orgânicos em metais. Porém a proteção depende de alguns fatores como o tipo de silano utilizado, das condições de aplicação (pH da solução, temperatura e tempo de reação) e das condições da superfície do substrato metálico (LEI et al., 2012; FRONE et al., 2013). Podem proteger os metais contra a corrosão sendo utilizados como pré-tratamento antes da aplicação do revestimento polimérico, desempenhando excelente aderência do revestimento ao substrato metálico, retardando o processo de corrosão (PALANIVEL et al., 2003).

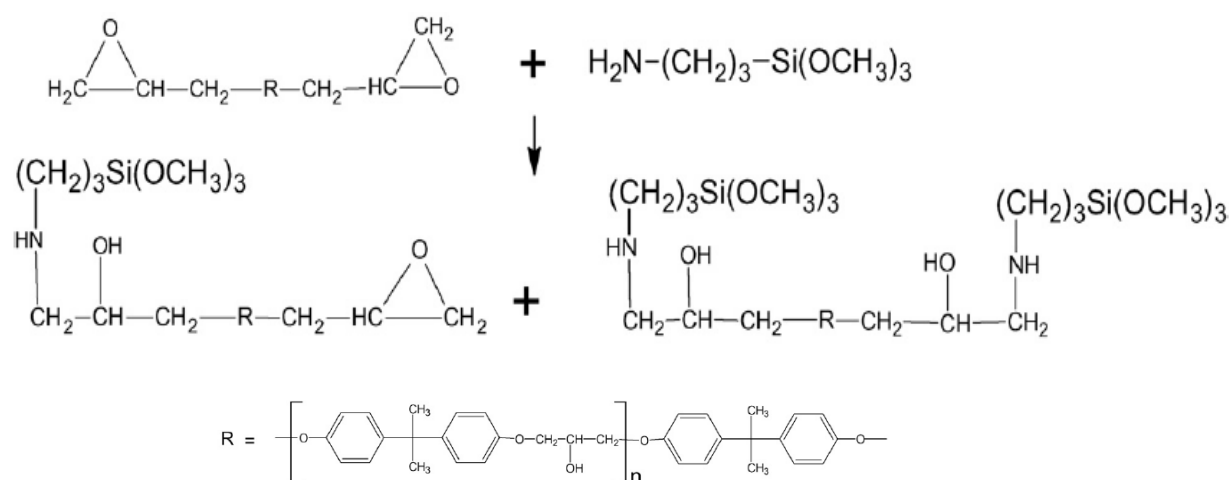
Porém, de forma isolada as finas camadas de silano são geralmente quebradiças e não proporcionam uma proteção contra a corrosão por longo prazo (JI et al., 2007; BAGHERZADEH et al., 2012). As propriedades mais importantes dos revestimentos com silanos são o efeito de barreira e as propriedades de hidrofobicidade na proteção contra a corrosão (SUEGAMA et al., 2008).

Os filmes de silano depositados nos substratos metálicos não apresentam resistência mecânica e à corrosão de forma eficiente, com isso, diversas pesquisas estão sendo realizadas para modificar o revestimento polimérico com silano antes da aplicação no metal. A compatibilidade entre os organosilanos e as resinas poliméricas deve ser avaliada dependendo do silano e da resina utilizados (JI et al., 2007; BAGHERZADEH et al., 2012). Quimicamente modificadas com silano, as resinas epóxi atuam como uma barreira física na proteção contra a corrosão (JI et al. 2007). A cinética da reação entre a resina epóxi e o

aminopropiltriétoxissilano (APS) demonstra que a epóxi é altamente reativa com os grupos amina produzindo um componente insolúvel após a reação (XIE et al., 2010).

As resinas epóxis são muito utilizadas na indústria devido às características de excelente adesão em substratos metálicos, resistência a produtos químicos e a corrosão. Porém, não apresentam propriedades mecânicas, térmicas e ao intemperismo satisfatórias, o que limita suas aplicações como revestimento de alto desempenho. Estes revestimentos apresentam melhor durabilidade e resistência à degradação atmosférica, calor e a radiação UV (LAMAÇA et al., 2015). O APS é considerado um silano ativo para ser utilizado em resina epóxi, pois atua como iniciador da reação devido aos grupos amina (JIANG et al., 2015). A Figura 12 apresenta as reações entre a resina epóxi e o silano aminopropiltrimetoxissilano.

Figura 12 - Representação da reação entre a resina epóxi e o silano aminopropiltrimetoxissilano



Fonte: Adaptado de JI et al., 2006a

Os silanos incorporados nos revestimentos epóxi tem fundamental importância, pois atuam como iniciador do processo de reticulação da resina polimérica promovendo aumento da resistência à permeação de íons agressivos dos revestimentos poliméricos. Atuam promovendo a melhora das ligações entre o revestimento polimérico e o substrato metálico através da formação das ligações covalentes Si-O-metal (JIANG et al., 2015).

Os grupos do silano compatíveis com a epóxi podem participar nos processos de cura, promovendo como resultado melhoria de propriedades físico-mecânicas, estabilidade térmica e características anti-corrosivos que incluem boa capacidade de processamento, flexibilidade,

tenacidade, durabilidade, resistência química e às condições atmosféricas ao longo do tempo, com estabilidade oxidativa (CHRUSCIEL & LESNIAK, 2015).

Ji e colaboradores (2007) avaliaram a modificação da resina epóxi com diferentes silanos como revestimento protetor do alumínio. Os silanos avaliados foram: dodeciltrimetóxisilano (DTMS), tetraetóxisilano (TEOS), trietoxivinilsilano (VTES) e glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTMS). Os autores observaram que todos os silanos utilizados apresentaram melhora na proteção contra a corrosão e adesão dos revestimentos no alumínio, sendo os melhores resultados obtidos com o GPTMS e TEOS.

Ji e colaboradores (2006b) avaliaram a utilização do silano GPTMS incorporado em um revestimento epóxi/poliamida, em temperatura ambiente, como inibidor da absorção de água dos revestimentos. Observaram que a absorção de água diminui com a utilização do silano com relação aos revestimentos poliméricos sem sua utilização. A temperatura de transição vítrea (T_g) diminui com a absorção de água para os revestimentos epóxi/poliamida, porém para os revestimentos com silano ocorre aumento da T_g sendo relacionado ao efeito de auto-reparação do sistema (revestimento/silano) devido ao efeito de hidrólise e condensação do silano.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

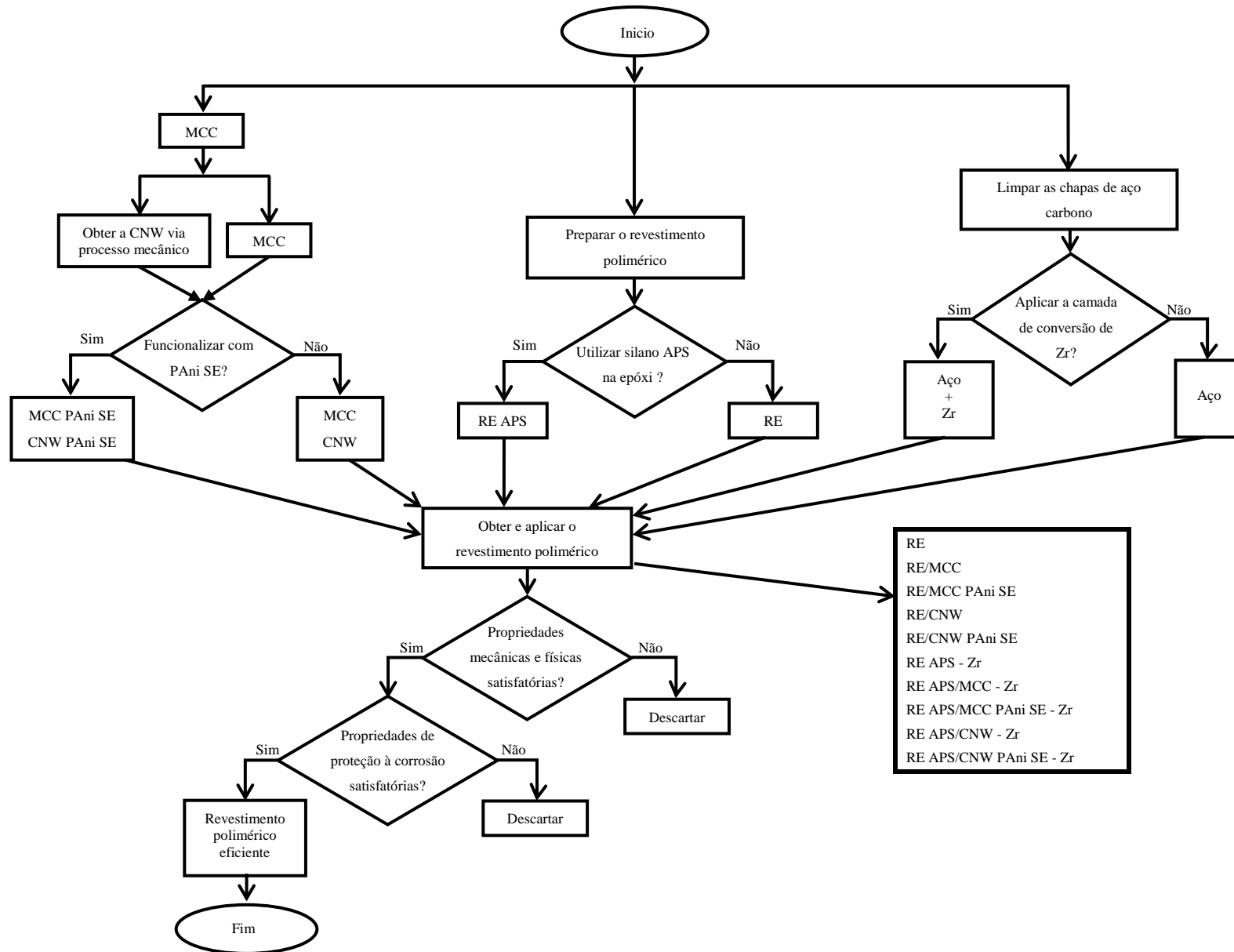
A celulose utilizada neste trabalho foi fornecida pela Sigma-Aldrich com nome comercial de celulose microcristalina em pó (MCC), com diâmetro médio de 20 μm . A resina epóxi utilizada foi a Araldite GZ 488N40-1(Huntsman) com aproximadamente 60% de sólidos em solvente metil etil cetona (MEK), sendo uma resina monocomponente baseada em Bisfenol-A, de alto peso molecular. Para modificação da MCC e CNW com PANi foi utilizada anilina (Sigma-Aldrich) com pureza de 99%, persulfato de amônio (AP) (Vetec) com pureza de 98% e ácido clorídrico (F.Maia Indústria e Comércio Ltda) (36,5%).

As chapas de aço carbono ASI 1006 (C = 0,062%; Si = <0,0100%; Mn = 0,333%; P = 0,002%; e S = 0,006%) utilizadas foram fornecidas pela empresa Technolaser com dimensões 120 x 70 x 0,75 mm. A análise de composição química do aço foi realizada por Espectrometria de Emissão Ótica, realizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos da Universidade de Caxias do Sul. O pré-tratamento superficial do aço carbono, para obtenção da camada de conversão, foi realizado utilizando Nanotex ZR 16 fornecido pela empresa Klintex Insumos Industriais Ltda. O silano utilizado foi o aminopropiltriétoxissilano - APS (Sigma-Aldrich).

4.2 MÉTODOS

A Figura 13 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.

Figura 13 – Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho



4.2.1 Preparação da superfície do aço carbono

A limpeza das chapas de aço foi realizada com a remoção prévia do óleo da superfície com gaze e álcool, seguida da remoção dos óxidos superficiais com lixas de diferentes granulometrias (#320, #400 e #600), no qual o lixamento foi realizado na horizontal e na vertical, e com a lixa #600 somente em um sentido da amostra. Após foi realizado o desengraxe alcalino utilizando 5% Saloclean 679, fornecido pela Klintex Insumos Industriais Ltda, por 10 min a 70 °C seguido de lavagem em água corrente e secagem com ar frio.

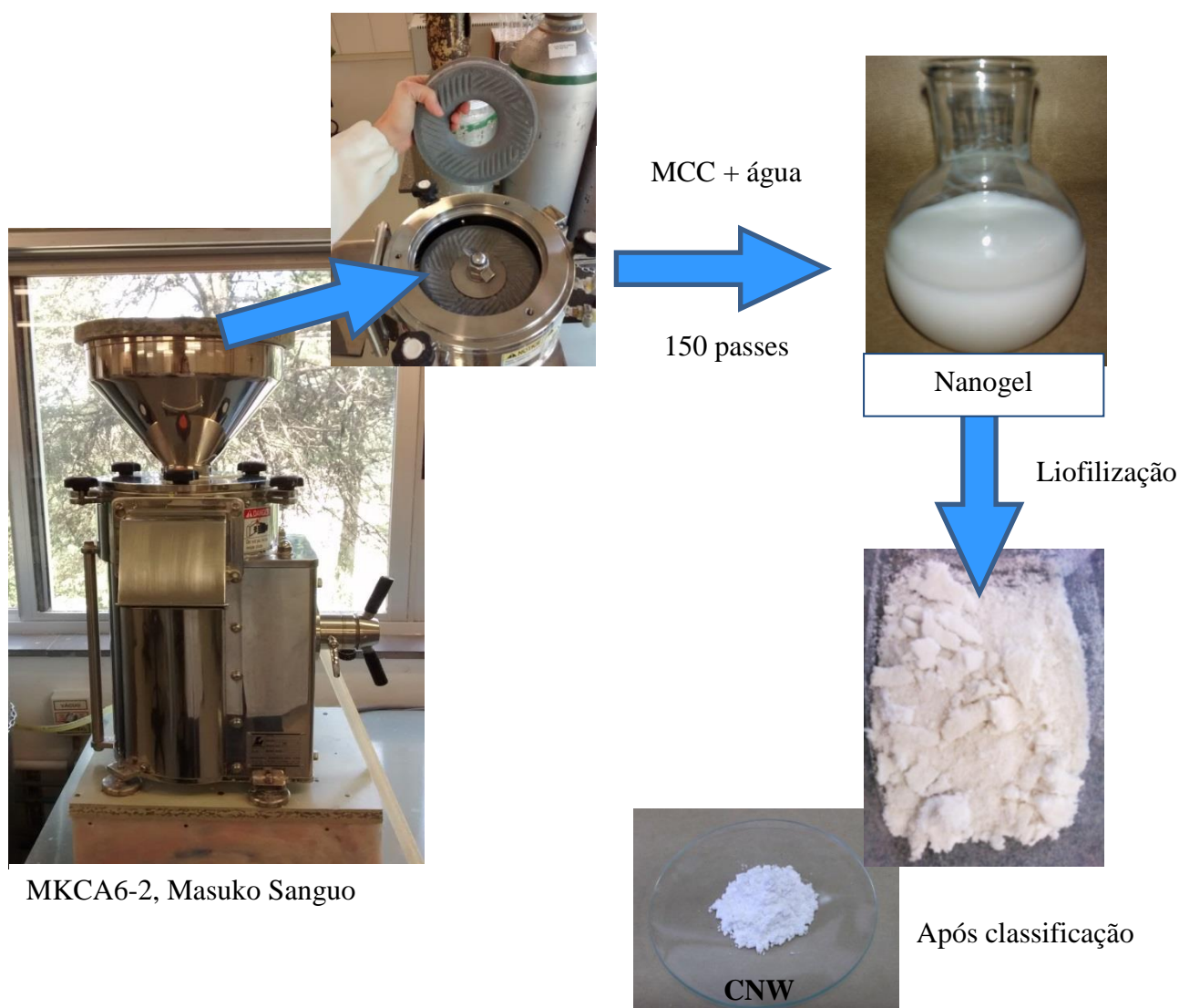
4.2.2 Obtenção da camada de conversão de zircônia

Após o processo de desengraxe, descrito no item 4.2.1, o substrato metálico foi lavado em água corrente seguido de lavagem em água deionizada (água DI). A camada de conversão foi obtida no substrato metálico com a imersão em uma solução de 2,7% de Nanotex ZR 16, a base de ácido hexafluorzircônico (H_2ZrF_6), com pH de 6,5 a 7, tempo de imersão de 40 s e temperatura da solução de 20 a 30 °C. As amostras foram lavadas com água DI e secas em estufa por 10 min a 110 °C. A metodologia utilizada está de acordo com as especificações do fornecedor Klintex Insumos Industriais Ltda e com a literatura.

4.2.3 Obtenção dos *nanowhiskers* de celulose

Uma suspensão contendo 4,5 % MCC em água destilada foi moída em um moedor ultrafino, também chamado de *supermass colloid* (MKCA6-2, Masuko Sanguo, Japão), sendo realizados 150 passes com uma rotação de 2500 rpm e distância entre os discos ajustada para zero. Em seguida a água foi removida por meio do processo de liofilização em liofilizador Liotop (modelo L101) no qual a solução foi congelada a -80 °C e liofilizada a temperatura de -40 °C por 3 dias com pressão inicial de 500 μ Hg e pressão final entre 100 e 50 μ Hg. Os CNW secos foram moídos em moedor Cadence (MDR301) e classificados em peneira de 400 mesh Tyler para remoção de possíveis aglomerados. A Figura 14 apresenta o processo utilizado na obtenção dos CNW.

Figura 14 – Esquema do processo utilizado na obtenção dos CNW



4.2.4 Modificação da celulose com polianilina

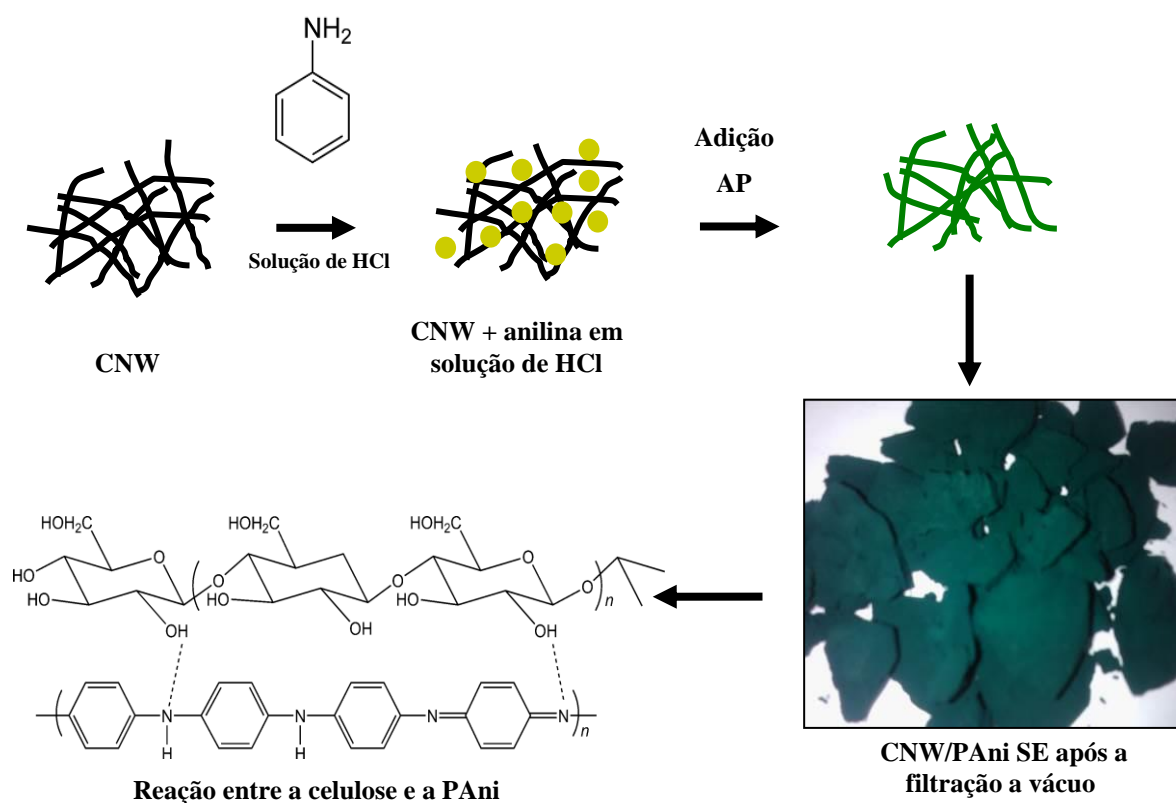
A PANi foi obtida por meio da síntese química utilizando como agente oxidante o persulfato de amônio, sendo a metodologia utilizada para a polianilina e celulose realizadas com base na literatura (MO et al., 2009; PENG et al., 2012; ZHENG et al., 2012; LUONG et al., 2013), onde foram encontradas diversas concentrações de anilina e de persulfato de amônio.

A anilina foi destilada em atmosfera de nitrogênio e mantida em frasco âmbar sob refrigeração até sua utilização. A síntese da celulose (MCC ou CNW) com PANi SE (sal de esmeraldina - PANi na forma condutora) foi realizada utilizando 3 g de anilina solubilizada

em 100 mL da solução de 1 mol/L de HCl. Nesta solução foi adicionado 3 g de MCC ou CNW que permaneceram em agitação magnética (Velp, Are) por 30 min em banho de gelo (com temperatura de 5 ± 2 °C). A polimerização foi iniciada com a adição de uma solução pré-resfriada de persulfato de amônio (4,5 g de persulfato de amônio dissolvidos em 45 ml da solução de 1 mol/L HCl) sob agitação em banho de gelo e por mais 1 h e a temperatura ambiente por 18 h. Foi obtido um precipitado verde escuro, que foi filtrado e lavado com álcool e água destilada até o líquido de lavagem ficar transparente.

A amostra foi seca em estufa por 24 h a 70 °C, moída em moedor Cadence (MDR301) e armazenada em dessecador até a utilização. A Figura 15 apresenta o esquema da funcionalização da celulose com PANi SE. A PANi SE sem a utilização de celulose foi obtida com a mesma metodologia descrita acima porém, sem a utilização da MCC ou CNW.

Figura 15- Esquema da preparação da MCC ou CNW funcionalizada com PANi SE



4.2.5 Obtenção e aplicação dos revestimentos poliméricos

Com relação à concentração da carga de reforço (MCC e CNW funcionalizadas ou não com PANi SE) utilizadas para obtenção dos revestimentos poliméricos, foi escolhida a concentração de 3%, pois apresentou melhores resultados nas análises preliminares com a utilização de MCC, sendo avaliadas as concentrações de 0,5, 1, 3 e 5% em massa de MCC (BORSOI et al., 2014). Estes experimentos mostraram a necessidade da utilização de um promotor da aderência para os revestimentos poliméricos e a utilização de uma camada de conversão no substrato metálico que possa ser utilizado na substituição às camadas convencionais de fosfatos. Após a escolha da melhor concentração de MCC foram desenvolvidos revestimentos poliméricos utilizando o silano APS como promotor de aderência da resina epóxi ao substrato metálico. Também foi avaliada a utilização da camada de conversão de zircônia sobre o substrato metálico a fim de avaliar sua influência com relação à proteção contra a corrosão. A funcionalização da MCC e da CNW com PANi SE foi utilizada agregando as propriedades de barreira da celulose com as propriedades anticorrosivas da PANi.

A MCC, CNW, MCC PANi SE ou CNW PANi SE foram previamente secas a 80 °C por 12 h, adicionada a resina epóxi em agitador mecânico (Fisatom, 715) com hélices tipo disco *cowles* com velocidade de 2500 rpm por 10 min, deixado em repouso por 30 min para degasagem, seguido por 10 min em ultrassom (Unique, USC-800A) e repouso de 30 min para remoção das microbolhas de ar antes da aplicação. Para os revestimentos utilizando APS e o aço com a camada de conversão de óxido de zircônio a metodologia utilizada foi a mesma descrita, porém o APS foi previamente adicionado à resina epóxi e agitado por 5 min antes da incorporação da carga (MCC, CNW, MCC PANi SE ou CNW PANi SE).

Os revestimentos poliméricos foram aplicados utilizando um aplicador de filme em barra. Após a aplicação, o revestimento permaneceu à temperatura ambiente por 2 dias e após foi realizada a secagem completa em estufa por 2 h a 140 °C. A secagem é importante para que ocorra a modificação química do revestimento epóxi com o silano, pois se o silano for apenas misturado a epóxi este pode reagir em meio aquoso sofrendo hidrólise dos grupos alcóxi.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Espessura média dos revestimentos

A espessura média dos revestimentos foi verificada pelo método magnético conforme a norma ASTM D7378:10, utilizando para substratos metálicos o ELCOMETER[®] 345. As medidas foram realizadas em triplicada em cada ponto, sendo um total de 6 pontos em cada amostra utilizando um gabarito.

4.3.2 Resistência ao impacto

O ensaio de resistência ao impacto dos revestimentos foi realizado conforme a norma ASTM D2794:10 utilizando o equipamento Impact Tester da BYK Gardner, com uma força de impacto 1 kg.50 cm.

4.3.3 Flexibilidade

O ensaio de flexibilidade dos revestimentos foi realizado pelo método do mandril cônico conforme a norma ASTM D522:08, utilizando o equipamento Gardner Conical Mandrel da BYK Gardner. A análise visual foi realizada através da microscopia óptica, utilizando o microscópio marca SHIMADZU modelo HMV 2000 no centro da dobra das amostras.

4.3.4 Análise de dureza Vickers

O ensaio de dureza Vickers dos revestimentos poliméricos foi realizado utilizando equipamento HMV-2 Micro Hardness Tester da Shimadzu. A carga utilizada foi de 245,2 mN (0,025 Kg) com profundidade de 10% da espessura dos revestimentos poliméricos, ou seja, aproximadamente 10 µm. Foram realizados 5 pontos de análise em cada amostra com tempo total de 15 segundos. As fotomicrografias foram registradas pelo software do equipamento, Newage Testing Instrumets C.A.M.S. da Testing System.

4.3.5 Teste de aderência

O ensaio de aderência foi realizado conforme a norma ASTM D3359:09 utilizando o método B, o qual consiste em realizar 6 cortes horizontais e 6 cortes verticais no revestimento, formando ângulo de 90° entre eles, com comprimento de 20 mm e espaçamento de 2 mm. Após traçados os cortes uma fita filamentosa foi firmemente aplicada sobre a referida área e deixada em repouso por aproximadamente 90 segundos, sendo removida em um único movimento a um ângulo de 180°. Depois de removida a fita, comparou-se a área removida com os padrões da norma.

4.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi obtida em equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific utilizando pastilha de brometo de potássio. Cada espectro foi obtido pelo desempenho de 32 varreduras entre 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.7 Análise termogravimétrica

A análise térmica por termogravimetria (TGA) foi realizada em equipamento Shimadzu TGA-50, em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 ml/min. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com faixa de temperatura de 23 a 700 °C. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

4.3.8 Análises morfológicas

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado o microscópio marca SHIMADZU modelo Superscan SS-500 com uma tensão de aceleração de 10 kV. Para a análise da CNW após a liofilização foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) sendo utilizado microscópio Tescan modelo Mira 3, com uma tensão de aceleração de 5 kV. As superfícies foram recobertas com uma fina camada de ouro antes de serem analisadas.

Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em microscópio Jeol JEM 1200 EX II, foram depositadas gotas de uma suspensão obtida a partir do nanogel de

CNW com um teor de sólidos de 0,25% (m/m). A amostra foi preparada em *grid* de cobre revestido com carbono utilizado como contraste uma solução de acetato de uranilo.

Para análise da dispersão da CNW e da CNW PANi SE no revestimento polimérico obtido foram obtidos corpos de prova, em molde de silicone dos revestimentos poliméricos. A dispersão da carga foi verificada, após fratura criogênica, em um microscópio Tescan modelo Mira 3 com uma tensão de aceleração de 15 kV.

A análise da morfologia dos óxidos presentes no aço carbono após o ensaio em névoa salina foi realizado em microscópio Tescan modelo Mira 3, com uma tensão de aceleração de 15 kV sendo as superfícies recobertas com uma fina camada de ouro antes de serem analisadas.

A análise da distribuição elementar do oxigênio das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina foi realizada utilizando microscópio Tescan modelo Mira 3, com detector de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) com uma tensão de aceleração de 15 kV.

4.3.9 Caracterização química da celulose

A caracterização química da celulose (alfa, gama e beta celulose) foi realizada de acordo com a Norma TAPPI T-203 cm (99). Experimentalmente, a alfa-celulose não se dissolve em uma solução aquosa 17,5% (m/v) de hidróxido de sódio. Nessa solução, a beta-celulose pode ser separada da gama-celulose pela acidificação a quente do meio, gerando um precipitado de beta-celulose. Para determinação da lignina solúvel 100 mg da amostra seca foi tratada com ácido sulfúrico 72% a 25 °C por 1 h sob agitação constante. Após este tempo, a mistura foi diluída até uma concentração de 3% em ácido sulfúrico (28 mL de água) e a suspensão aquecida em autoclave (118°C) por 1 h para promover a hidrólise total de oligossacarídeos e polissacarídeos. Posteriormente, filtrou-se a mistura sendo o filtrado recolhido para determinação da lignina solúvel em ácido por espectroscopia no ultravioleta, através da equação 14:

$$C(\text{g/L}) = (4,53(\text{Al}-\text{Ac}))/300 \quad (14)$$

onde Al e Ac corresponde à absorvância em 210 e 280 nm, respectivamente, característicos dos grupos fenólicos presentes na lignina.

4.3.10 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas utilizando um espectrômetro marca Shimadzu (XRD-6000) a 40 kV e 30 mA com radiação monocromática de CuK $\lambda = 0,1542$ nm. As intensidades foram medidas na faixa de $3^\circ < 2\theta < 40^\circ$ ($0,05^\circ/2$ s). O índice de cristalinidade (IC) foi calculado utilizando o método empírico proposto por Segal de acordo com a equação (15):

$$IC = \frac{I_{(200)} - I_{(am)}}{I_{(200)}} \times 100 \quad (15)$$

onde $I_{(200)}$ é a intensidade do pico de difração em relação ao plano cristalino (200), e $I_{(am)}$ referente a parte amorfa em 2θ aproximadamente 16° . O método Segal foi escolhido porque é comumente utilizada em estudos de celulose (ROSA et al., 2012; HAAFIZ et al., 2014).

4.3.11 Ensaio em névoa salina

O ensaio de névoa salina foi realizado conforme a norma ASTM B117, em uma câmara fechada da marca Bass Equipamentos modelo USX-6000/2009. As amostras tiveram suas bordas protegidas com cera de abelha e foram fixadas na câmara em apoios com ângulos entre 15° e 30° em relação à vertical. O ensaio foi realizado em triplicata e conduzido conforme as seguintes condições: pressão do ejetor de $0,7$ a $1,7$ kgf.cm⁻²; temperatura da câmara de $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$; solução de cloreto de sódio $5\% \pm 1\%$; faixa de pH entre $6,5$ a $7,2$ e volume de névoa coletada variando de 1 a 2 mL.h⁻¹. O ensaio teve duração de 1000 h.

4.3.12 Migração subcutânea

Para avaliação da migração subcutânea, das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina, uma incisão em “X” foi realizada na superfície do revestimento conforme Norma ASTM D1654. A avaliação foi realizada de forma visual, sendo verificado o descolamento do revestimento polimérico.

4.3.13 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada utilizando como eletrodo de trabalho as chapas de aço revestidas com os diferentes revestimentos poliméricos com uma área de exposição de $0,785 \text{ cm}^2$. O eletrodo de calomelano saturado (SCE) foi utilizado como eletrodo de referência e uma espiral de platina foi utilizada como contra-eletrodo. O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato ECO CHEMIE BV – AUTOLAB PGSTAT302, com as medidas realizadas no potencial de circuito aberto (OCP) em solução de 3,5% NaCl, com uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude senoidal de 10 mV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A identificação e a composição dos revestimentos poliméricos obtidos estão descritos na Tabela 1. Onde: RE - resina epóxi, MCC - celulose microcristalina, CNW - *nanowhiskers* de celulose, PAni SE - polianilina na forma de sal de esmeraldina, Zr – camada de conversão de zircônia e APS - aminopropiltriétoxissilano. A espessura dos revestimentos obtidos foi de $97 \pm 6 \mu\text{m}$.

Tabela 1 – Identificação e composição dos revestimentos poliméricos com epóxi, MCC, MCC/PAni SE, CNW, CNW/PAni SE, APS e Zr

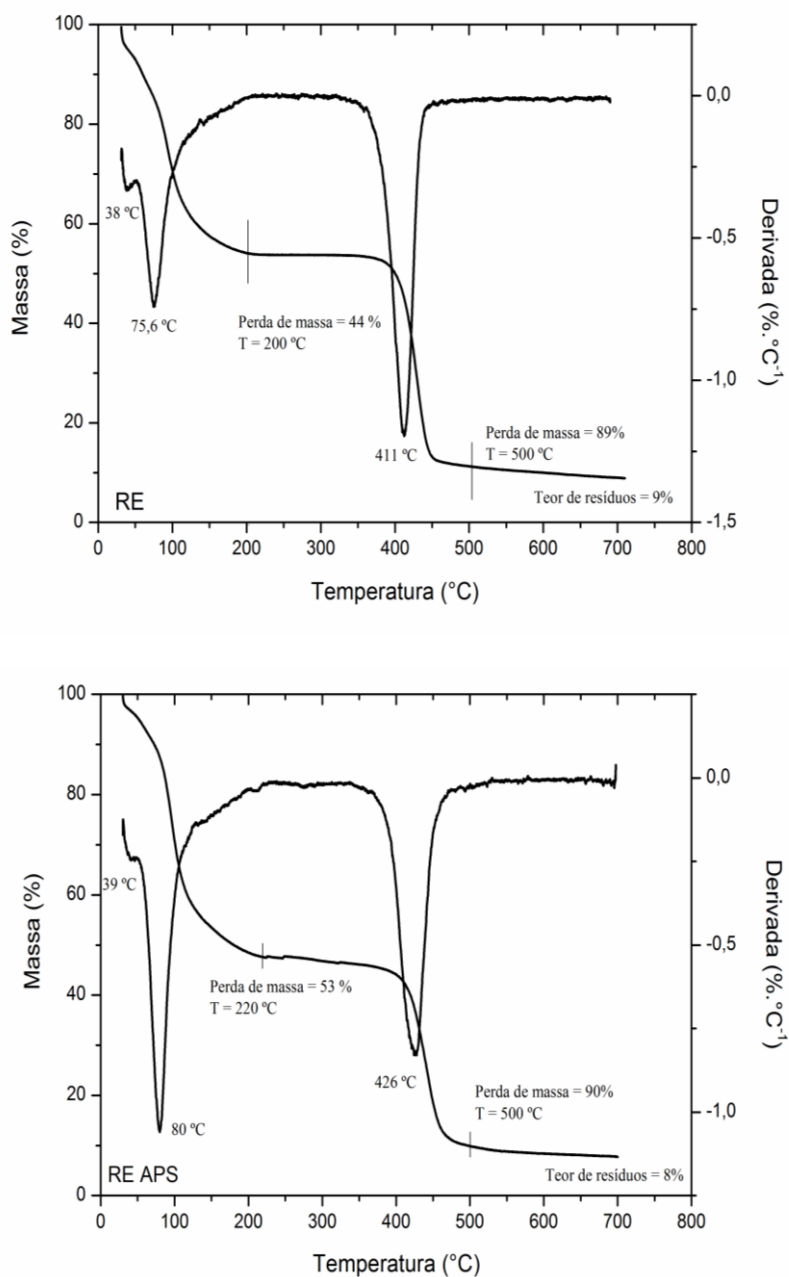
Amostra	Teor de epóxi (%)	Teor de MCC (%)	Teor de MCC PAni SE (%)	Teor de CNW (%)	Teor de CNW PAni SE (%)	APS (%)	Camada de conversão Zr
RE	100	-	-	-	-	-	Não
RE/MCC	97	3	-	-	-	-	Não
RE/MCC PAni SE	97	-	3	-	-	-	Não
RE/CNW	97	-	-	3	-	-	Não
RE/CNW PAni SE	97	-	-	-	3	-	Não
RE APS - Zr	97	-	-	-	-	3	Sim
RE APS/MCC - Zr	94	3	-	-	-	3	Sim
RE APS/MCC PAni SE - Zr	94	-	3	-	-	3	Sim
RE APS/CNW - Zr	94	-	-	3	-	3	Sim
RE APS/CNW PAni SE - Zr	94	-	-	-	3	3	Sim

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA EPÓXI

A Figura 16 apresenta análise termogravimétrica (TGA) e a análise da derivada termogravimétrica (DTG) da amostra de resina líquida (RE) e resina líquida mais o APS (RE APS). O primeiro evento de perda de massa ocorre continuamente entre 25 e 220 °C para as duas amostras com uma perda de massa de 44% e 53% para a amostra RE e RE APS, respectivamente, relacionados ao solvente e a decomposição das extremidades da cadeia da

epóxi. O segundo evento de perda de massa pode ser observado até cerca de 500 °C com perda de massa de aproximadamente 90% para as duas amostras, sendo relacionado à perda de massa com a degradação da cadeia principal da epóxi (JIN & PARK, 2012). Na temperatura de 700 °C verifica-se um total de aproximadamente 9% de resíduos sólidos para ambas as amostras.

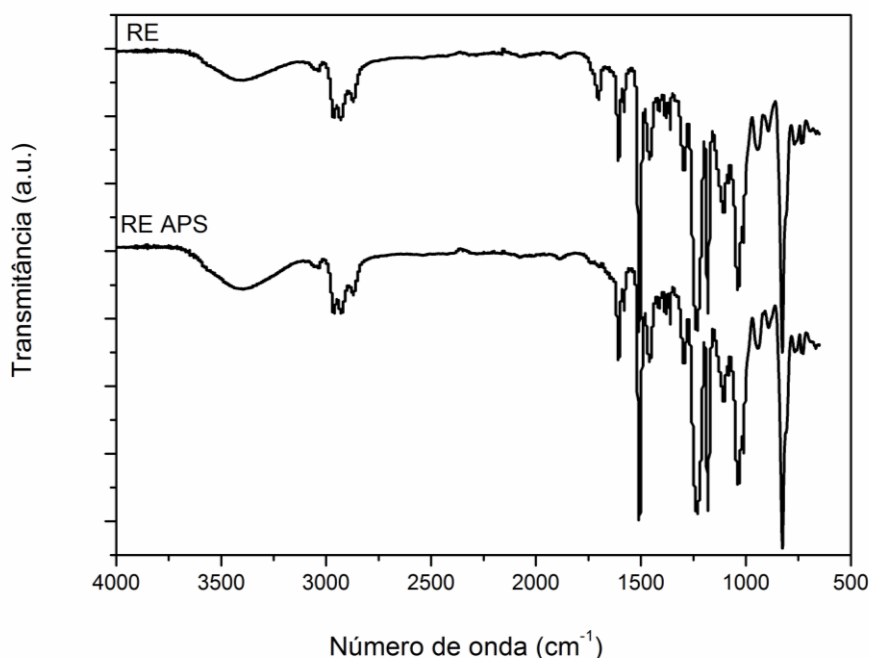
Figura 16 – Termogramas TGA e DTG das amostras de resina líquida e resina líquida com APS



A análise de DTG mostra que a primeira temperatura de máxima degradação ocorre em 38 °C para ambas as amostras e a segunda temperatura de máxima degradação ocorre em 75 °C e 80 °C para as amostras RE e RE APS, respectivamente. Estes eventos podem ser atribuídos ao solvente da resina epóxi (MEK), (temperatura de ebulição de 79,6 °C) e a decomposição das extremidades da cadeia da epóxi (JIN & PARK, 2012). A terceira temperatura de máxima degradação observada foi de 411 e 426 °C, para as amostras RE e RE APS, respectivamente foi atribuída a degradação da resina epóxi. Com relação à incorporação do APS foi observado um aumento de 15 °C na estabilidade térmica da epóxi devido principalmente as reações entre os grupos amino (NH) do APS e a epóxi.

A Figura 17 apresenta o espectro FTIR das amostras de RE e RE APS. A amostra RE APS apresenta um espectro de FTIR semelhante a amostra RE, pois para a identificação do silano ocorre a sobreposição das bandas 1110-1030 cm^{-1} relacionada ao estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si e das bandas 950-800 cm^{-1} relacionadas a ligação Si-H, características das ligações do silano com a epóxi.

Figura 17 - FTIR das amostras RE e RE APS



No espectro observa-se as bandas características da epóxi, como: 3600-3200 cm^{-1} correspondentes aos grupos -OH e -NH; 2921 e 2880 cm^{-1} relacionados ao estiramento simétrico do grupo -CH₂ e -CH₃, respectivamente; 1606 e 1507 cm^{-1} vibração simétrica

aromática C=C; 1459 cm^{-1} grupo metileno -CH; 1380 cm^{-1} vibração simétrica -CN; 1233 cm^{-1} éter aromático (C-O-C); 1185 cm^{-1} carbono quaternário com dois grupos metil; 822 cm^{-1} flexão -CH do benzeno fora do plano (RAMÍREZ et al., 2008; ARMELIN et al., 2009; JIANG et al., 2015) .

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MCC, MCC/PAni SE, CNW E CNW/PAni SE

5.2.1 Comportamento térmico

Os resultados das análises de TGA e análise da derivada termogravimétrica (DTG) para as amostras com MCC e CNW, funcionalizadas ou não com PAni SE, estão representadas na Figura 18.

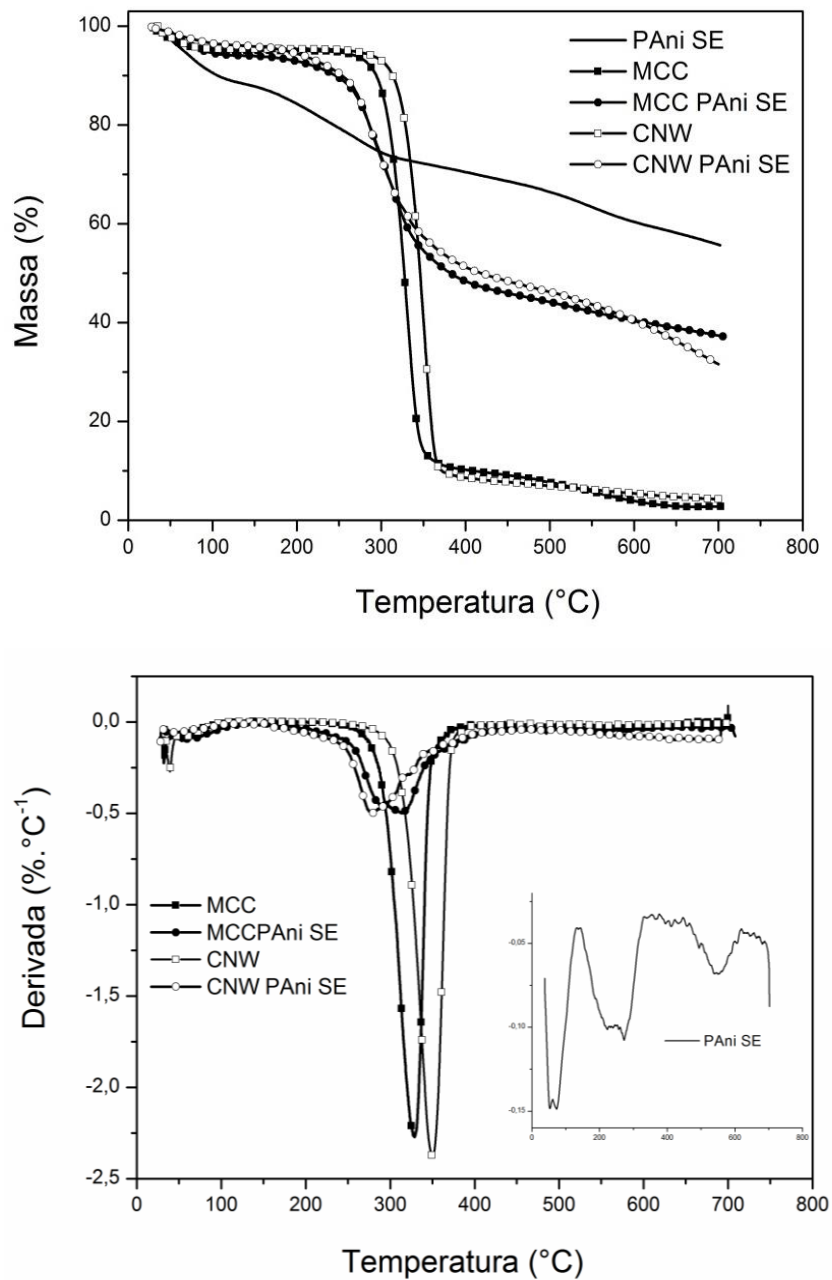
O primeiro evento de perda de massa para as amostras MCC e CNW foi observado até aproximadamente 75 °C sendo relacionada à perda de água fracamente ligada na superfície das partículas. A perda de massa relacionada à água adsorvida quimicamente, - OH intermolecular, pode ser observada em aproximadamente 100 °C para todas as amostras.

De acordo com a Figura 18 e a Tabela 2 observa-se que o processamento mecânico aumenta a estabilidade térmica da celulose CNW em relação a MCC. De acordo com Rosa et al. (2012) e Haafiz et al. (2014), o aumento da estabilidade térmica pode ser atribuído ao aumento da cristalinidade, reorganização e reorientação dos cristais. Outros fatores como o tamanho dos cristais e a presença de substâncias ligadas à superfície de celulose, devem ser consideradas, pois só o aumento da cristalinidade não implica, necessariamente, uma maior estabilidade térmica (ORNAGHI JR et al., 2014; FRENCH, 2014). A maior estabilidade térmica do CNW pode ampliar a área de aplicação das fibras de celulose, especialmente às temperaturas superiores a 200 °C para processamento de compósitos com termoplásticos reforçado com celulose (OKSMAN et al., 2016).

Para a PAni SE o primeiro evento de perda de massa foi observado até aproximadamente 120 °C , sendo esta perda de massa relacionada à perda de água da amostra. O segundo evento de perda de massa para a PAni SE inicia em aproximadamente 133 °C e estende-se até 310 °C o qual pode ser associado a dissociação do ácido utilizado na síntese (ácido dopante) e a degradação de oligômeros. O terceiro evento de perda de massa inicia em 320 °C e corresponde ao rearranjo estrutural devido à quebra das extremidades das cadeias poliméricas. O quarto evento de perda de massa inicia em 575 °C e está associado à

degradação das cadeias do polímero. Comportamento semelhante foi observado por Baldissera e colaboradores (2013) ao avaliarem a funcionalização da argila montmorilonita com PANi e Liu e colaboradores (2014) ao avaliarem a funcionalização de nanocelulose com PANi funcionalizada com HCl.

Figura 18 – Termogramas TGA e DTG das amostras MCC, MCC PANi SE, CNW, CNW PANi SE e PANi SE



Os dados de degradação térmica: T_{onset} , $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, a porcentagem de resíduo a 700°C e a temperatura de máxima degradação (T_{max}) obtido a partir da Figura 18 estão apresentadas na Tabela 2. Onde $T_{10\%}$ corresponde a 10% de perda da massa inicial da amostra.

Tabela 2 - Propriedades térmicas obtidas a partir da Figura 18 para as amostras MCC, CNW, PAni SE, MCC PAni SE e CNW PAni SE

Amostra	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{10\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{50\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	% resíduo 700 $^{\circ}\text{C}$	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)		
					1 $^{\circ}$	2 $^{\circ}$	3 $^{\circ}$
PAni SE	190	143	-	55	53 a 71	221 a 272	547
MCC	283	292	326	2,8	328	-	-
MCC PAni SE	246	254	380	37	53	315	-
CNW	304	311	345	4,3	349	-	-
CNW PAni SE	248	260	417	31	45	280	-

Observa-se que a curva de TGA das amostras funcionalizadas com PAni SE apresenta um comportamento intermediário entre as curvas MCC, CNW e a curva da PAni SE. O segundo evento de perda de massa para a amostra MCC e CNW com PAni SE foi observado na faixa de 190 a 406°C , sendo esta perda de massa atribuída à degradação da região cristalina da celulose (HU et al., 2011) e à degradação estrutural da PAni (SILVA et al., 2012). Para a MCC o segundo evento de perda de massa foi observado entre 254 a 380°C , com isso constatou-se que a funcionalização da MCC com a PAni SE desloca a temperatura inicial de degradação para valores menores em relação a MCC. Assim, observa-se que a temperatura do início da degradação termo-oxidativa da amostra MCC PAni SE é 64°C inferior com relação a MCC, indicando que a estabilidade térmica da MCC é superior à amostra funcionalizada com PAni. Comportamento semelhante foi observado para a CNW. Após aproximadamente 400°C a degradação por termo-oxidação da amostra MCC PAni SE está relacionada com a decomposição e degradação estrutural da PAni e da MCC (MO et al, 2009; HU e tal., 2011; LEE et al., 2012; SILVA et al., 2012).

A diminuição da temperatura de perda de massa com a utilização da PAni com relação à amostra de MCC pode estar relacionada ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio

intermoleculares das cadeias de celulose pela presença de PANi (MO et al., 2009; HU et al., 2011; LEE et al., 2012; MULLER et al., 2012). As propriedades superficiais da nanocelulose determinam a ligação entre as fibras ou *whiskers* de celulose e a adesão interfacial celulose/matriz polimérica, porém aumentar o caráter hidrofóbico da celulose implica na diminuição da estabilidade térmica devido à funcionalização e alteração superficial (OKSMAN et al., 2016).

Para os resultados de DTG podemos observar uma temperatura de máxima degradação para a MCC de 328 °C e para a CNW de 349 °C, já a celulose funcionalizada com PANi SE apresenta duas temperaturas de máxima degradação com redução das temperaturas devido a presença da PANi SE. A amostra CNW apresenta um percentual de resíduos no final da análise (700 °C) de aproximadamente 4,3 % e a MCC apresentou apenas 2,8% de resíduo. Podemos observar que o aumento da quantidade de resíduos está relacionado com a adição da PANi na celulose, pois a PANi apresentou 55 % de resíduo a 700 °C e a celulose funcionalizada 37 e 31% de resíduo para as amostras MCC PANi SE e CNW PANi SE, respectivamente.

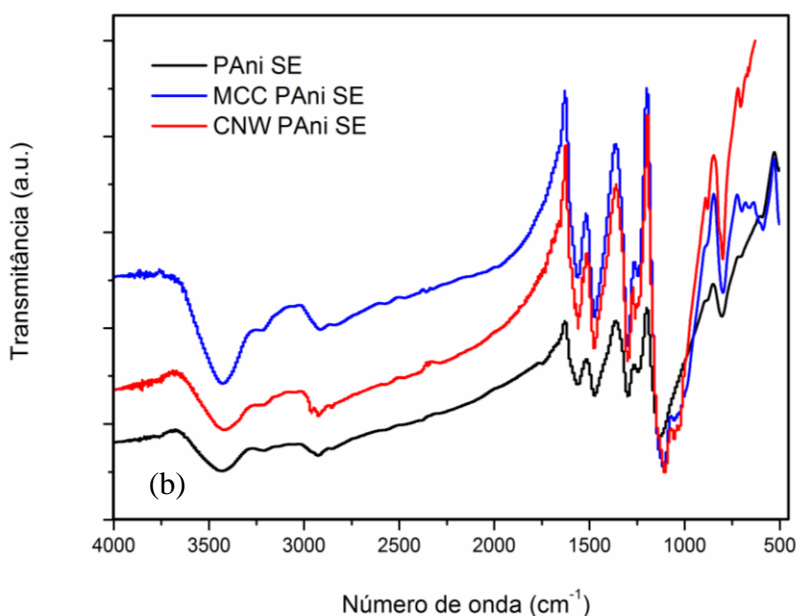
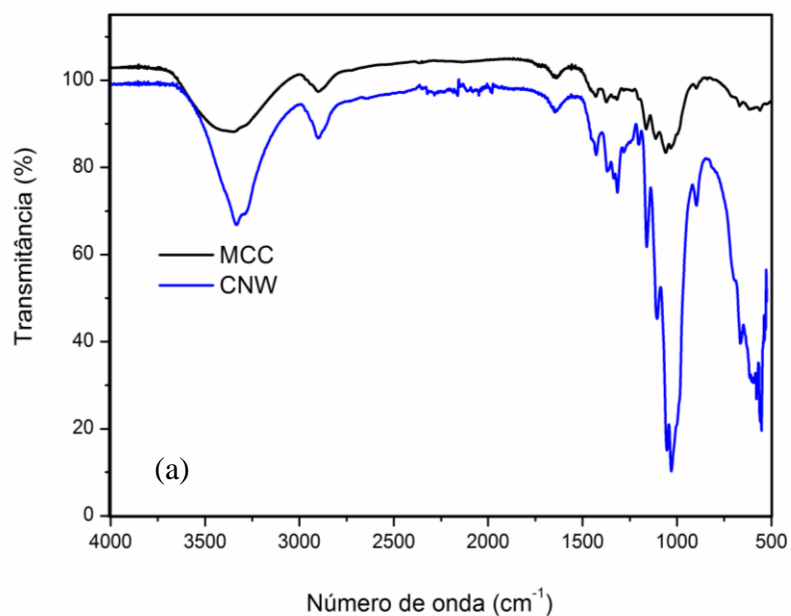
5.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 19 (a) ilustra o espectro FTIR das amostras MCC e CNW e a Figura 19 (b) ilustra o espectro FTIR das amostras MCC PANi SE, CNW PANi SE e PANi SE, onde são observadas as bandas características da celulose e da PANi.

O espectro mostra as bandas de absorção da celulose em: 4000-2995 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico do -OH; 2900 cm^{-1} ao estiramento simétrico e assimétrico do -CH; 1645 cm^{-1} vibração do grupo -OH da água; 1430 cm^{-1} à flexão de -CH₂; 1319 cm^{-1} à flexão de -CH₂; 1160 e 1110 cm^{-1} estão relacionados com os constituintes da celulose (C-O, C-C e anel aromático) com relação a deformações por vibração dos grupos C-H, C-OH, C-CO e C-CH; 1052 e 1030 cm^{-1} ao estiramento de C-O; 896 cm^{-1} à flexão de -CH ou estiramento -CH₂; 667 cm^{-1} à flexão do -OH (LU & DRZAL, 2010; DE ROSA et al., 2010; HUQ et al., 2012). De acordo com Ng et al. (2015) e Han et al. (2013) as bandas 2850, 1600-1500 e 830 cm^{-1} estão relacionadas com a presença de lignina e a banda em 1740-1700 cm^{-1} relacionada com a presença de hemicelulose. Os espectros da Figura 19 (a) mostram uma banda de absorção com intensidade em 2900-2800 cm^{-1} , que é atribuída as vibrações de alongamento C-H (C-H da ligação -CH₂) correspondente à lignina e ao estiramento simétrico e assimétrico

do -CH da celulose. As bandas correspondentes à hemicelulose em 1735 cm^{-1} e com a lignina, em $1500\text{-}1600$ e 830 cm^{-1} , não são visíveis no espectro o que indica que a amostra utilizada é composta predominantemente por celulose.

Figura 19 - Espectro FTIR (a) MCC, CNW e (b) MCC PAni SE, CNW PAni SE e PAni SE



Após a funcionalização com anilina, o espectro das amostras MCC PAni SE, CNW PAni SE apresenta bandas características da PAni SE em: 1550 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=N do anel quinóide; 1465 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C do anel benzenóide;

1300 cm^{-1} atribuído ao estiramento C-NH da cadeia principal; 1230 cm^{-1} atribuído ao estiramento das aminas aromáticas secundárias; 1140 cm^{-1} atribuído à formação do polaron $\text{H}^+\text{N}=\text{Q}=\text{N}^+\text{H}$ (onde Q refere-se ao anel quinóide); 806 cm^{-1} atribuído a vibrações C-H do anel benzenóide e 797 cm^{-1} atribuída a vibração -NH. De acordo com a literatura a intensidade das bandas referentes a aproximadamente 1571 e 1489 cm^{-1} corroboram com a hipótese de 50% de unidades quinóides e 50% de unidades benzenóides, características da PANi oxidada na forma de sal de esmeraldina. A banda observada em 3430 cm^{-1} é atribuída ao grupo imino da PANi. Estes valores são similares aos encontrados na literatura (CAMPOS et al., 1999; MO et al., 2009; MÜLLER et al., 2011; SILVA et al., 2012; YOUSSEF et al., 2012; ZHENG et al., 2012; LUONG et al., 2013).

Como pode ser notado não há diferenças significativas no espectro da amostra MCC/PAni SE e CNW/PAni SE com relação a PANi SE sendo atribuído exclusivamente a celulose o que pode estar relacionado ao fato de que as amostras de celulose foram completamente revestidas pela PANi SE. Comportamento semelhante também foi observado por Baldissera et al. (2013) com a incorporação de argila com PANi e por Casado et al. (2014) ao avaliarem a funcionalização de nanofibras de celulose com PANi.

5.2.3 Difração de Raio-X

Os resultados de DRX das amostras MCC, MCC PANi SE, CNW e CNW PANi SE são mostrados na Figura 20, e a Tabela 3 apresenta os índices de cristalinidade (IC).

As amostras MCC e CNW apresentaram três picos característicos em $2\theta \approx 15,2^\circ$, $22,9^\circ$ e 35° . O pico em $2\theta \approx 15,2^\circ$ reflete as contribuições dos picos sobrepostos 1-10 e 110 ($14,8^\circ$ e $16,7^\circ$, respectivamente), o pico em $2\theta \approx 22,9^\circ$ é devido ao plano cristalino (200) e o pico em $2\theta \approx 35^\circ$ é devido ao plano cristalino (004) para a celulose tipo-I (DE MENEZES et al., 2009; HAAFIZ et al., 2013; FRANCH, 2014, ORNAGHI et al., 2014).

Nas amostras de celulose funcionalizadas com a PANi é possível observar que os picos $2\theta \approx 15,2^\circ$, $22,9^\circ$ e 35° das amostras funcionalizadas são semelhantes as amostras de celulose com uma diminuição dos picos característicos da celulose tipo I. O aparecimento do pico em $2\theta \approx 25^\circ$ é característico da PANi sendo relacionado a difração de raios-X de regiões amorfas da PANi e também a periodicidade perpendicular das cadeias da PANi, indicando que a PANi é parcialmente cristalina, como relatado por Liu et al. (2014) e Casado et al. (2014). O pico

observado em $2\theta \approx 9^\circ$ é atribuído a PANi SE dopada com HCl (CASADO et al., 2014), estando de acordo com a preparação utilizada neste trabalho.

Figura 20 - Difração de Raio-X das amostras MCC, CNW, MCC PANi SE e CNW PANi SE

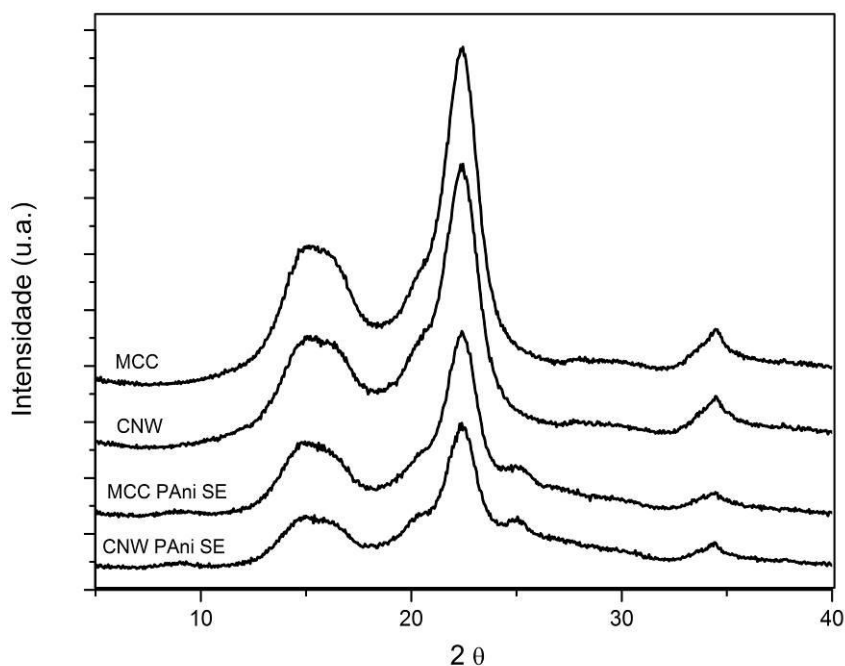


Tabela 3 - IC para as amostras MCC, MCC PANi SE, CNW, CNW PANi SE obtidas através da análise de Raio-X

Amostra	MCC	MCC PANi SE	CNW	CNW PANi SE
IC (%)	77	75	75	73

A amostra CNW apresentou redução pouco significativa da cristalinidade com relação à amostra MCC. Esta redução sugere a presença de regiões amorfas residuais e a destruição das regiões cristalinas devido às forças de cisalhamento e impacto provocadas no processo de moagem pela passagem da polpa nos discos, interferindo na intensidade do plano cristalográfico (200) (KARANDE et al., 2011). Estes resultados concordam com os resultados de Bandera et al. (2014), que avaliaram diferentes processos mecânicos na obtenção de *whiskers* de celulose de MCC e não observamos diferenças significativas em relação ao IC.

Com relação ao IC é importante destacar que o processo de modificação da MCC e da CNW com PANi SE não provoca perdas consideráveis na cristalinidade do material, indicando

que a fração celulósica não é afetada pelo processo de síntese. Resultados semelhantes foram obtidos por Souza et al. (2011) ao avaliarem a funcionalização de fibras de coco com PANi.

5.2.4 Análise química das amostras de celulose

A Tabela 4 apresenta a análise química para as amostras MCC e CNW. Observou-se que o processamento mecânico não provoca influência significativa na composição química da celulose. A MCC e a CNW apresentam um comportamento típico da celulose tipo I, sendo que está se divide em celulose tipo I α e tipo I β . A celulose I α apresenta os planos cristalinos em (100), (010) e (110) que correspondem aos planos cristalinos (1-10) (110) e (200) da celulose I β (FRENCH, 2014). Esta análise corrobora com os planos cristalinos observados na análise de DRX.

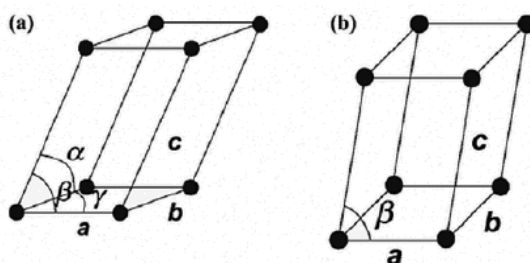
Tabela 4 - Composição química da MCC e CNW

Amostra	Lignina solúvel (%)	Celulose (%)		
		α	γ	β
MCC	0,57	28,7	1,17	69,56
CNW	0,59	34	0,76	64,65

De acordo com a norma utilizada para a caracterização química da celulose (TAPPI T 203cm-99) a α -celulose indica a celulose não degradada (celulose com maior peso molecular), a β -celulose indica a celulose degradada (ou seja, de menor peso molecular), e γ -celulose consiste principalmente de hemicelulose. A α -celulose é o tipo usado para designar a porção da celulose que é insolúvel em uma solução de hidróxido de sódio a 17,5%, à temperatura de 25 °C, β -celulose é o termo usado para designar a porção da celulose que é solúvel em uma solução de hidróxido de sódio a 17,5%, à temperatura de 25 °C, precipitando quando a solução é acidificada e a γ -celulose é o termo usado para designar a porção da celulose que é solúvel em uma solução de hidróxido de sódio a 17,5%, à temperatura de 25 °C, não precipitando quando a solução é acidificada (TAPPI T 203cm-99).

De acordo com Silva e D'Almeida (2009) a celulose consiste de duas diferentes estruturas cristalinas, uma monoclinica (celulose I β), e outra triclnica (celulose I α). A Figura 21 apresenta as duas estruturas propostas para a celulose, indicando a existncia de diferentes arranjos cristalogrficos na matriz. A proporo entre as fraes de celulose I α e I β est relacionada com a sua origem e do tratamento a que a celulose for submetida podendo ocasionar alteraes nas dimenses da cela unitria e, conseqentemente, na sua estrutura cristalina, o que resulta em diferentes polimorfos da celulose.

Figura 21 – Estruturas propostas para a celulose: (a) Triclnica, I α e (b) Monoclnica, I β

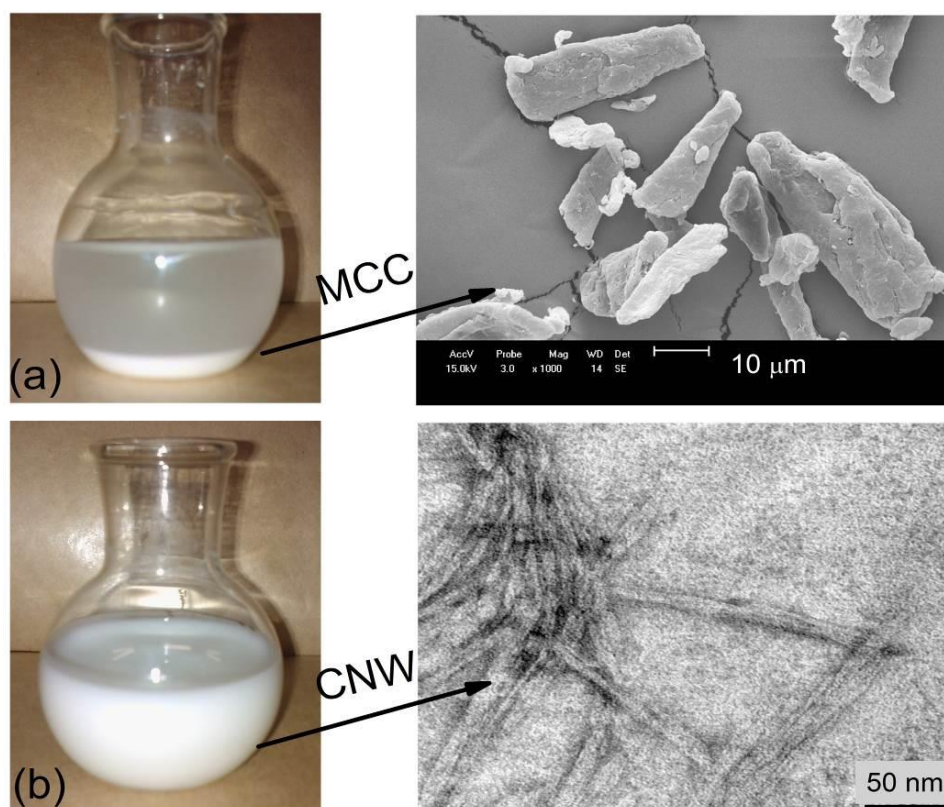


Fonte: SILVA e D'ALMEIDA, 2009

5.2.5 Análise visual e morfológica das amostras

A Figura 22 apresenta a análise morfológica e visual das amostras MCC e CNW. A MCC foi pré-misturada em água antes do processo de moagem ultrafino no qual foi obtido um nanogel de CNW. Com relação à estabilidade (análise visual) a amostra MCC foi misturada em água, agitou-se e deixou-se repousar, após aproximadamente dois minutos, a amostra já estava depositada no fundo do recipiente. A suspensão de CNW demonstrou ser mais estável, mesmo após longos períodos de repouso, não sendo observada precipitação.

Figura 22 - Aspecto e micrografia por MEV da amostra MCC (a) e por MET da amostra CNW (b).

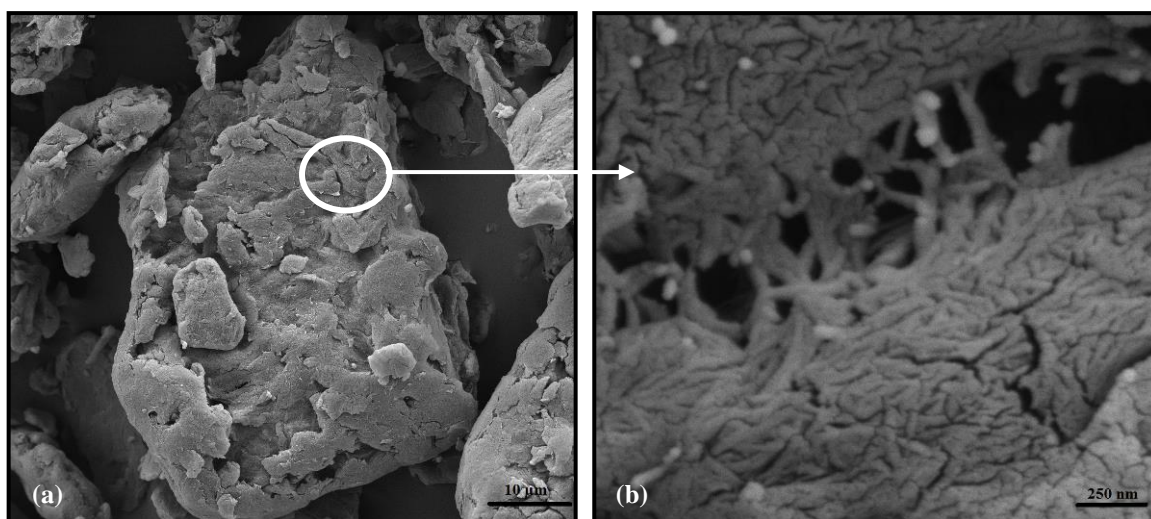


As micrografias por MEV da amostra MCC são mostrados na Figura 22 (a) e análise por MET da amostra CNW na Figura 22 (b). A amostra MCC apresenta micropartículas de tamanhos irregulares antes da micronização. Durante o processo de moagem, o atrito causado à MCC provoca a desintegração gradualmente em CNW.

Pode-se observar que a amostra CNW (Figura 22 b) apresenta forma de agulha, cristais únicos, regulares em forma de hastes longas com alta razão de aspecto. A formação de partículas, agregado da amostra CNW, pode ser devido à formação de ligações de hidrogênio, sugerindo a formação de um grande número de hidroxilas, corroborando com os resultados de FTIR, o qual se observou o aumento da banda referente ao grupo OH (Figura 19 a). A Figura 22 (b) mostra que o processo de moagem converteu de forma eficiente as micropartículas em nanopartículas. Estas dimensões são comparáveis aos dos *whiskers* relatados na literatura (CHO et al., 2011; ROSA et al., 2012; VORONOVA, et al., 2012). Na análise de MET é utilizado acetato de uranilo para dar um contraste razoável entre os *whiskers* e o filme de carbono, pois sem o contraste não haveria diferença entre os *whiskers* e o filme de carbono. Comportamento semelhante foi observado por Krishnamachari et al., (2011).

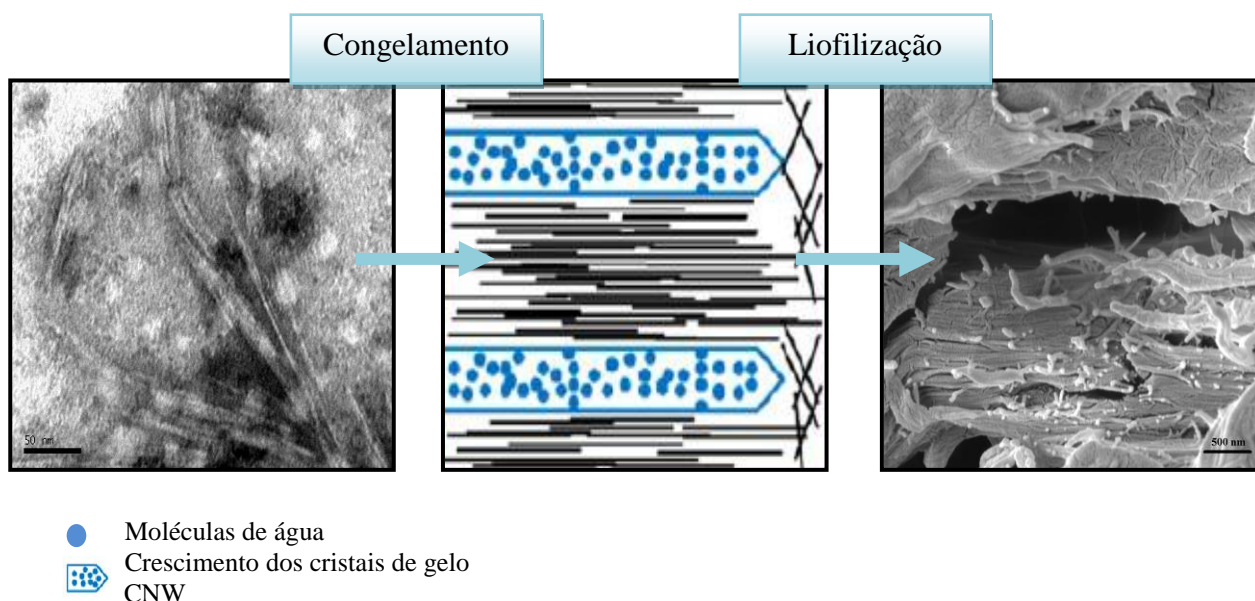
A Figura 23 apresenta o aspecto da CNW após o processo de liofilização. Observou-se que a CNW apresenta a forma de aglomerados após o processo de liofilização, porém esses aglomerados são formados por estruturas menores, em escala nano como pode ser observado na Figura 23 (b). Comportamento semelhante foi observado por Voronova et al., (2012) e Peng et al., (2012), os autores observaram que após o processo de liofilização os *whiskers* se aglomeraram em estruturas compactas, estabilizadas por ligações de hidrogênio da celulose.

Figura 23 - Micrografia por MEV-FEG das amostras de CNW com visualização da formação de aglomerados (a) e formação de nano estruturas (b).



A Figura 24 apresenta o modelo de um possível mecanismo de formação dos aglomerados de CNW durante o processo de liofilização proposto por Han et al. (2013). O mecanismo proposto sugere que quando uma suspensão de celulose for congelada sob condições de estado estacionário, os cristais de gelo crescem gradualmente na mesma direção que o gradiente de temperatura, formando uma microestrutura lamelar orientada na direção paralela ao congelamento. Simultaneamente, as partículas de celulose são empurradas para dentro dos espaços vazios entre os cristais de gelo. Durante o processo de secagem, os cristais de gelo são sublimados resultando em um concentrado de partículas de celulose com a forma da amostra congelada. A formação de um rearranjo compactado de celulose ao longo do eixo longitudinal, na direção das microfibrilas de celulose, é realizada através de pontes de hidrogênio e por forças de van der Waals.

Figura 24 - Esquema da possível formação dos aglomerados de CNW

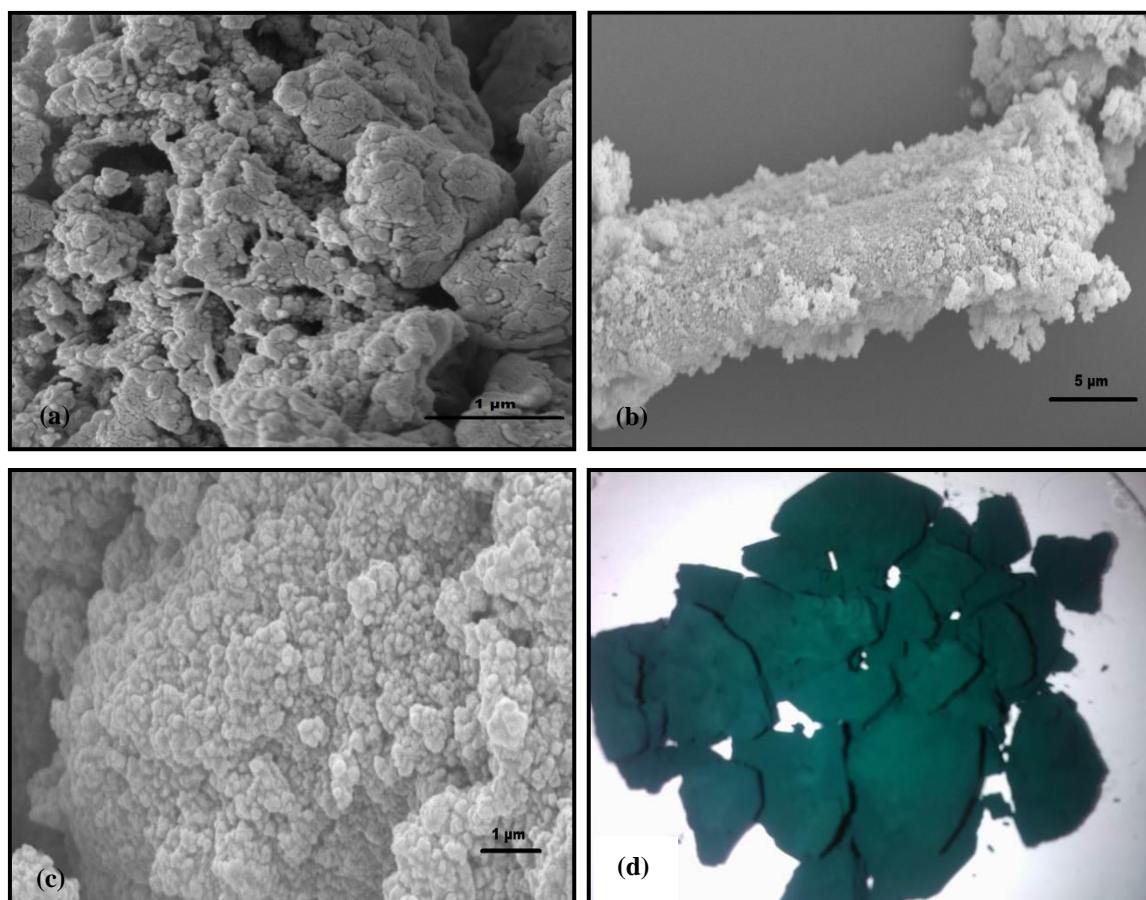


Fonte: Adaptado HAN et al., 2013

A Figura 25 apresenta o aspecto das amostras de celulose CNW e a MCC após a funcionalização com PANi SE. Observa-se que, após a funcionalização as amostras apresentaram a superfície totalmente recoberta pela PANi SE (não modificando a sua morfologia) e com formação de aglomerados. Assim, com uma maior área superficial disponível melhores serão as interações químicas e de condução eletrônica da amostra funcionalizada com PANi SE. Comportamento semelhante foi observado por Youssef et al. (2012) ao avaliarem a funcionalização do bagaço de celulose e palha de arroz com PANi em diferentes concentrações.

Com relação à PANi SE (Figura 25 (c)) observou-se que a amostra apresenta estrutura globular com pequenos glóbulos, estrutura compacta e altamente agregada, conforme observa-se na ampliação. A Figura 25 (d) apresenta o aspecto da amostra CNW PANi SE onde observa-se coloração verde, sendo característica da PANi na forma condutora. Todas as amostras apresentaram o mesmo aspecto.

Figura 25 - Micrografia por MEV-FEG das amostras de CNW PANi SE (a), e por MEV das amostras MCC PANi SE (b), PANi SE (c) e aspecto visual da amostra CNW PANi SE (d)



5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS COM MCC, CNW, MCC PANi SE, CNW PANi SE, APS e Zr

A escolha da epóxi monocomponente foi realizada pois este sistema não utiliza endurecedor, sendo as mais utilizadas como endurecedor as aminas alifáticas, no entanto podem causar um decréscimo na condutividade devido a desprotonação da PANi, favorecida pela natureza básica do endurecedor. Assim, é possível que ocorra uma reação entre o dopante da PANi (HCl) e a amina conduzindo a desprotonação da forma de sal de esmeraldina (TSOTRA et al., 2005; SOARES et al., 2010; OYHARCABAL et al., 2012).

5.4.1 Propriedades Físicas e Mecânicas

A Tabela 5 apresenta os resultados da aderência para os revestimentos poliméricos com resina epóxi, MCC, CNW, MCC PANi SE, CNW PANi SE, APS e Zr, de acordo com a classificação descrita na norma ASTM D3359:09.

Uma das principais funções de um revestimento polimérico é atuar como barreira e evitar a propagação da corrosão caso o processo seja iniciado de forma isolada com a penetração do agente agressivo (POUR-ALI et al., 2014). Os resultados demonstram que a utilização da CNW e CNW PANi SE melhora a adesão dos revestimentos poliméricos. Porém, os revestimentos obtidos com a MCC ou MCC PANi SE apresentaram adesão inadequada ao substrato metálico, onde 15 a 35% do revestimento foi removido para a amostra RE/MCC PANi SE e 5 a 15% do revestimento foi removido para a amostra RE/MCC. Estes resultados não estão de acordo com a literatura, pois em estudo realizado por Mostafaei e Nasirpouri (2014) observaram que a incorporação de PANi em epóxi apresentou de 5 a 15% do revestimento removido no teste de aderência, melhorando a adesão com relação ao revestimento de epóxi puro, que apresentou 15 a 35% de remoção do revestimento.

Tabela 5 - Aderência dos diferentes revestimentos poliméricos

Amostra	Área removida (%)	Classificação - ASTM D3359 ¹
RE	< 5	4B
RE/MCC	5 - 15	3B
RE/MCC PANi SE	15 - 35	2B
RE/CNW	0	5B
RE/CNW PANi SE	0	5B
RE APS - Zr	0	5B
RE APS/MCC - Zr	0	5B
RE APS/MCC PANi SE - Zr	0	5B
RE APS/CNW - Zr	0	5B
RE APS/CNW PANi SE - Zr	0	5B

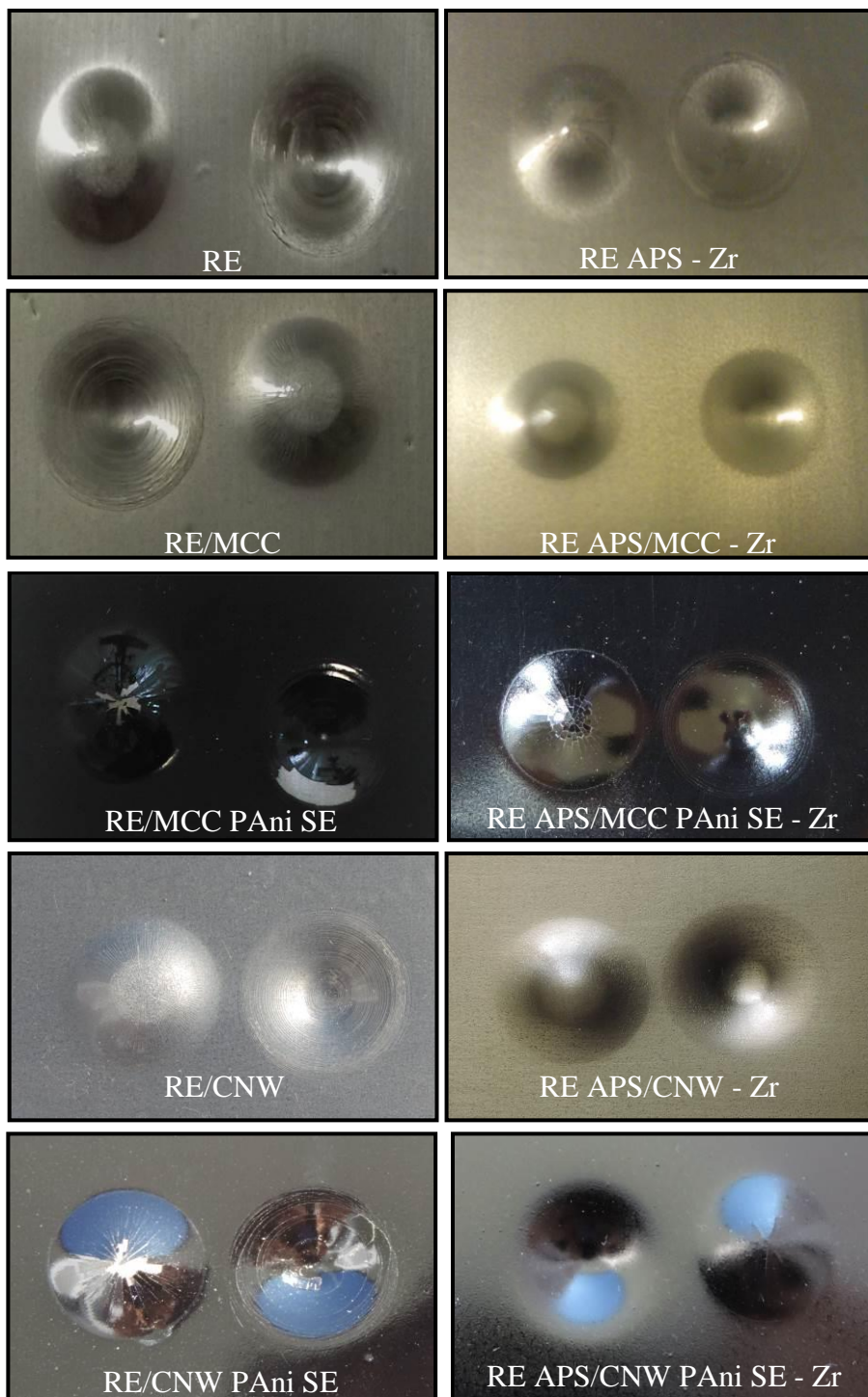
¹ Onde: 5B, 0% da área removida e 0B, mais de 65% da área removida.

Ficou evidente a melhora na adesão dos revestimentos poliméricos após a utilização da camada de conversão de zircônia e do silano APS, como pode ser observado na Tabela 5, onde ocorre a diminuição da área de descolamento (falta de adesão). Os revestimentos poliméricos utilizando APS e Zr não apresentaram perda da propriedade de aderência do revestimento ao substrato metálico, com isso observa-se que a utilização do silano APS na resina epóxi e do tratamento de Zr no aço carbono melhoram a interação revestimento/metal, melhorando a adesão do revestimento polimérico ao substrato metálico. A melhora da proteção contra a corrosão leva em consideração as propriedades de adesão do revestimento polimérico com o substrato metálico, sendo a formação da ligação covalente entre a interface do revestimento polimérico com o substrato metálico a responsável pela melhora da adesão. As ligações ocorrem entre o oxigênio do ZrO_2 como camada no substrato metálico e o grupo alcóxi do silano utilizado como modificador da epóxi.

A Figura 26 apresenta o aspecto dos revestimentos poliméricos com resina epóxi, MCC, CNW, MCC PANi SE e CNW PANi SE, APS e Zr, submetidas ao teste de resistência ao impacto. Com base na análise visual das amostras constata-se que houve formação de trincas e fissuras em todos os revestimentos, porém com a utilização do APS e do Zr foram observadas fissuras em menor intensidade.

Os revestimentos RE/MCC PANi SE e RE/CNW PANi SE apresentaram descolamento do revestimento, porém com a utilização do APS e da camada de Zr não foram observados descolamentos dos revestimentos utilizando a PANi. A utilização dos silanos no controle da corrosão está relacionado à sua utilização como modificadores inertes de polímeros e como uma barreira física. Assim, podemos observar que a melhora na aderência diminui a formação de fissuras no revestimento polimérico e como consequência a proteção contra a corrosão. Ji et al. (2007) observaram que a modificação química da resina epóxi com silanos melhora a resistência contra a penetração da água devido à melhora na aderência do revestimento polimérico ao substrato metálico.

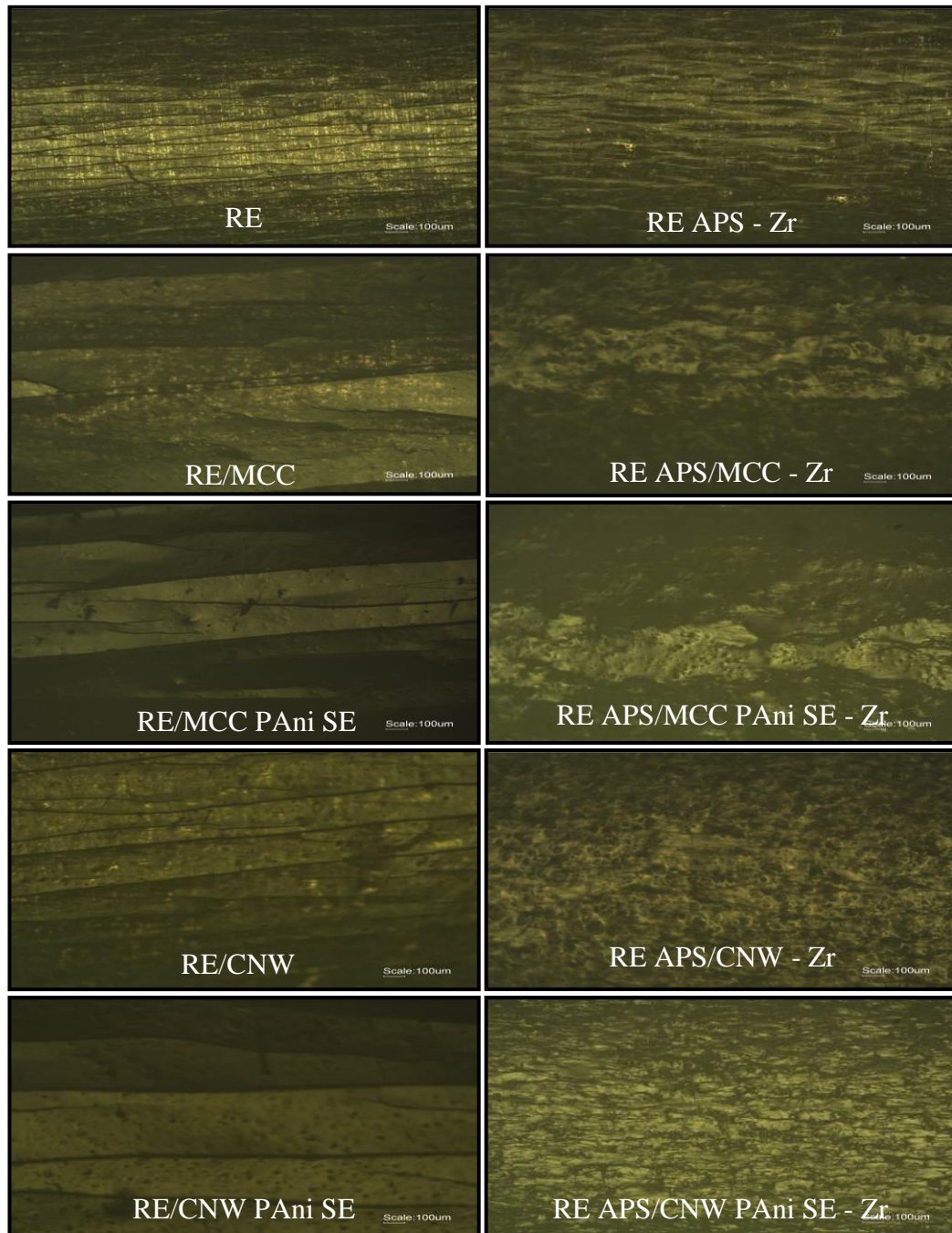
Figura 26 - Aspectos dos revestimentos poliméricos após o ensaio de resistência ao impacto



A Figura 27 apresenta a microscopia óptica dos revestimentos poliméricos com resina epóxi, MCC, CNW, MCC PAni SE, CNW PAni SE, APS e Zr submetidas ao ensaio de flexibilidade pelo mandril cônico. Os revestimentos poliméricos sem a utilização de APS e Zr apresentam fissuras e trincas ao longo do revestimento sendo mais intensas com a utilização

da carga (MCC, MCC PANi SE, CNW e CNW PANi SE) porém, não foram observados descolamentos nos revestimentos.

Figura 27 - Microscopia óptica dos revestimentos poliméricos após os ensaios de flexibilidade por mandril cônico

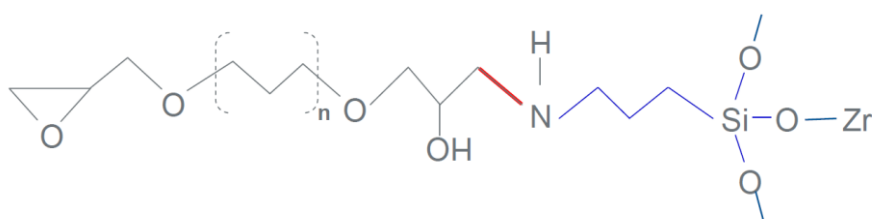


Observa-se que os revestimentos utilizando CNW ou CNW PANi SE associados ao APS e a camada de conversão de Zr apresentaram a deformação do revestimento provocada pela dobra no mandril cônico, não apresentando fissuras longas no revestimento, mas apenas leves fissuras conforme observa-se pelas imagens de microscopia óptica. Com relação aos revestimentos utilizando MCC (com APS + Zr) observa-se fissuras mais longas assim, o tamanho e morfologia das partículas influenciam no tamanho e propagação das fissuras.

Os revestimentos poliméricos utilizando APS e Zr apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparados a amostras sem estes compostos, estando relacionado à maior interação entre a carga e a matriz polimérica epóxi modificada com silano APS. De acordo com a literatura diversos estudos foram realizados evidenciando as reações entre os grupos OH da celulose com os grupos etoxi do silano (XIE et al., 2010) e as reações entre o grupo NH da PANi e os grupos glicidil éter da epóxi (SIVA et al., 2014). As ligações entre a celulose e a epóxi levam a formação de pontes entre as fissuras, melhorando a resistência do revestimento e com isso diminuindo a propagação a fissura.

As características físicas e químicas do revestimento polimérico e do substrato metálico influenciam nas propriedades de aderência do revestimento polimérico ao metal. A melhora na adesão é possível quando ocorrem interações mais fortes entre o metal e o revestimento. A estrutura orgânica do silano desempenha um papel importante na formulação de revestimentos híbridos. A presença dos grupos amina no APS é responsável por um revestimento com interações mais fortes devido as ligações com os grupos glicidil da epóxi. A utilização da camada de conversão de Zr (ZrO_2), aplicada no aço carbono, promove melhora na aderência do revestimento epóxi funcionalizado com silano APS devido as reações entre o silano e o oxigênio da camada de Zr. Figura 28 apresenta estrutura entre a epóxi, o silano APS e a camada de conversão de zircônia aplicada no substrato metálico.

Figura 28 – Representação da estrutura entre a epóxi, o silano APS e a camada de conversão de Zr



A Tabela 6 apresenta os valores da análise de dureza Vickers para os revestimentos com resina epóxi, MCC, CNW, MCC PAni SE, CNW PAni SE, APS e Zr.

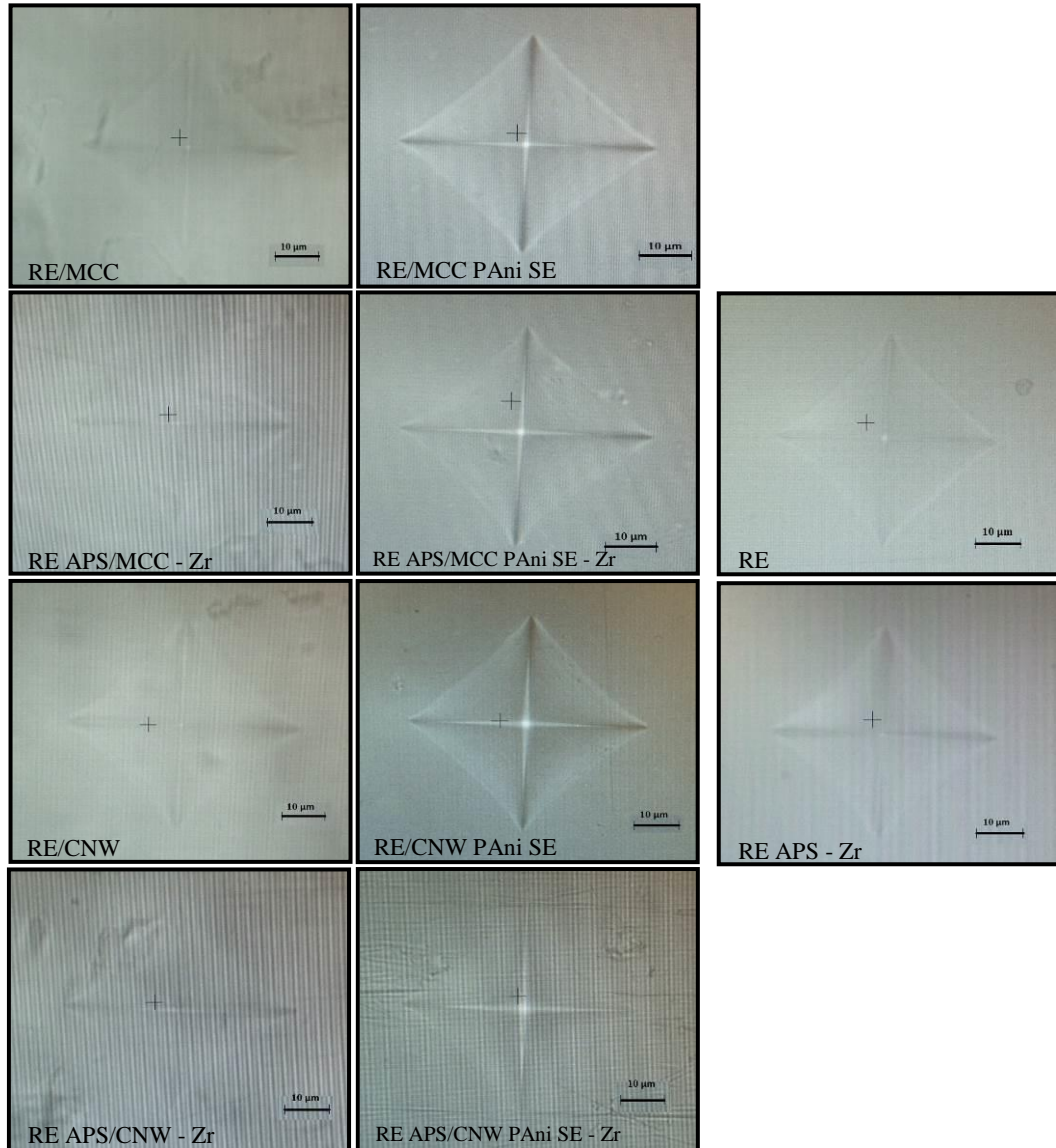
Tabela 6 - Dureza Vickers dos revestimentos poliméricos com resina epóxi, MCC, CNW, MCC PAni SE, CNW PAni SE, APS e Zr

Amostra	Hv (GPa)
RE	0,190 ± 0,002
RE/MCC	0,186 ± 0,002
RE/MCC PAni SE	0,194 ± 0,007
RE/CNW	0,168 ± 0,006
RE/CNW PAni SE	0,164 ± 0,003
RE APS - Zr	0,189 ± 0,004
RE APS/MCC - Zr	0,193 ± 0,003
RE APS/MCC PAni SE - Zr	0,197 ± 0,003
RE APS/CNW - Zr	0,191 ± 0,007
RE APS/CNW PAni SE - Zr	0,172 ± 0,003

Optou-se por uma penetração de 10 μm , pois este valor representa 10% da espessura dos revestimentos, garantindo assim que o substrato metálico não seria alcançado o que causaria interferência nos resultados obtidos. Não foi observada dependência da dureza com a carga do material, o que pode ser atribuído à microestrutura amorfa da resina epóxi, à dimensão nano da carga e à dispersão uniforme da carga na epóxi.

Nas micrografias apresentadas na Figura 29 observam-se as indentações piramidais típicas da dureza Vickers com carga de 0,025 kg.. Não foram observadas diferenças significativas para todos os revestimentos poliméricos com a utilização da celulose micro e nano. Podemos observar que as indentações nos revestimentos com MCC PAni SE e CNW PAni SE, com ou sem APS e Zr são maiores em relação a amostras sem adição das cargas. Estes revestimentos apresentam um menor grau de recuperação elástica ao longo das faces (lados de impressão) e ao longo das diagonais. Os resultados estão de acordo com dados da literatura para revestimentos com resina epóxi (LOW et al., 2007; CONRADI et al., 2014).

Figura 29 - Micrografia dos revestimentos poliméricos após a análise de dureza Vickers com carga de 0,025 kg e 10 μm de espessura de indentações



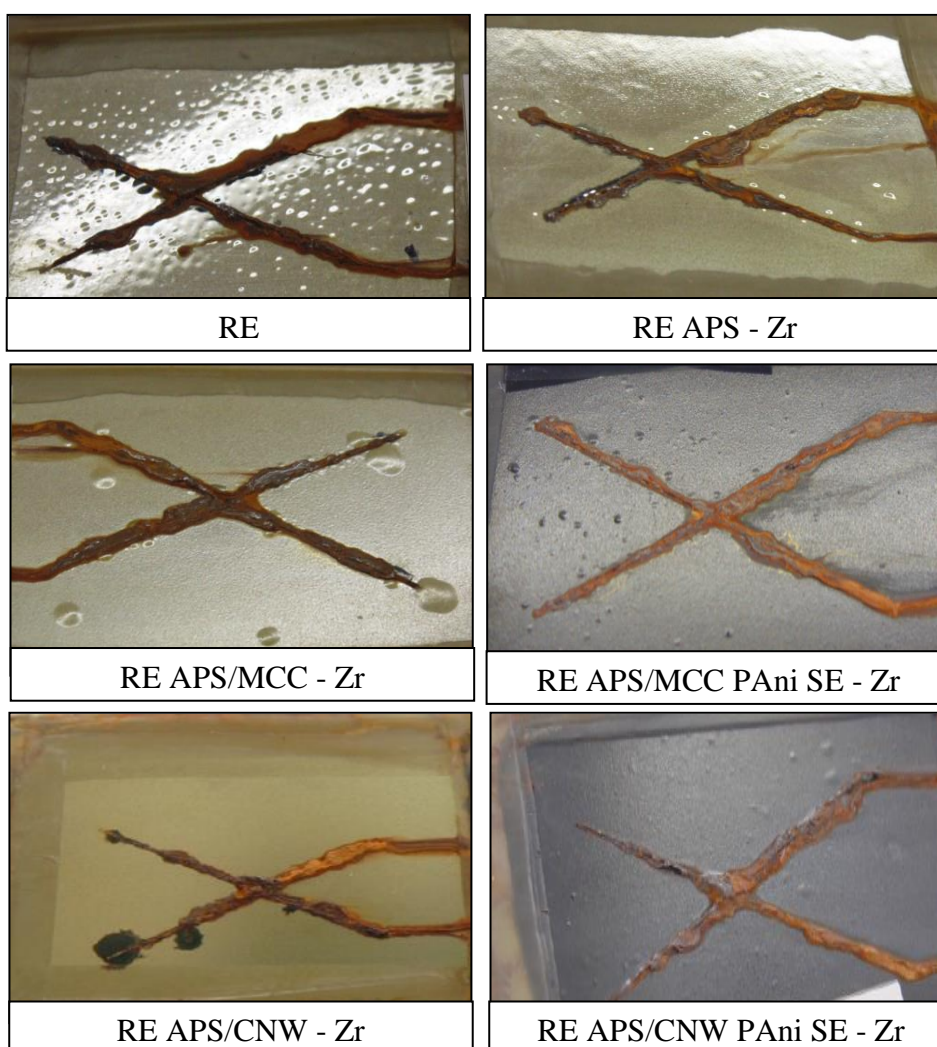
5.4.2 Resistência à corrosão

5.4.2.1 Ensaio de névoa salina

Baseados nos resultados dos ensaios mecânicos e de aderência, as amostras que continham silano APS e a camada de conversão de Zr foram submetidos aos ensaios de resistência contra a corrosão, pois estes apresentaram os melhores resultados.

A Figura 30 mostra os detalhes da superfície dos revestimentos com empolamento e os produtos de corrosão formados na incisão dos revestimentos poliméricos com epóxi, MCC, CNW, PANi SE, APS e Zr após serem submetidas a 1000 h de ensaio em névoa salina.

Figura 30 - Aspecto do empolamento e dos produtos de corrosão da incisão dos revestimentos poliméricos submetidas a 1000 h de ensaio em névoa salina



Produtos de corrosão vermelha e verde, com acúmulo de produto de corrosão na incisão são observados para todas as amostras. Manchas claras indicando a penetração dos íons e da água no revestimento polimérico, bem como pontos e manchas escuras em torno da incisão são observadas para todas as amostras. Não foram observadas diferenças, com relação aos produtos de corrosão formados e com a área de corrosão, na incisão dos revestimentos com relação à incorporação da carga. Comportamento semelhante foi observado por Asemani

et al. (2016) ao avaliarem diferentes revestimentos poliméricos a base de epóxi utilizando uma camada de conversão de zircônia como pré-tratamento do aço carbono.

O revestimento RE APS – Zr apresentou início do empolamento após 500 h de exposição, enquanto que os demais revestimentos apresentaram empolamento a partir de 168 h, com exceção do revestimento RE APS/CNW - Zr, pois este não apresentou início de empolamento no final da exposição, após 1000 h.

A Figura 31 apresenta o aspecto dos revestimentos poliméricos com epóxi, MCC, CNW, PANi SE, APS e Zr antes e após serem submetidas a 500 e 1000 h de ensaio em névoa salina e o aspecto dos revestimentos após o descolamento do revestimento para visualização da migração subcutânea.

O resultado do ensaio de migração subcutânea indica a penetração do eletrólito na interface revestimento/substrato metálico. Após 1000 h de exposição à névoa salina observa-se que todos os revestimentos apresentaram descolamento total da incisão, com exceção do revestimento RE APS – Zr, no qual observa-se descolamento parcial. Porém, após o descolamento observou-se que o substrato metálico não apresentou formação de produtos de corrosão, demonstrando que o revestimento polimérico aliado com a camada de conversão de zircônia, atua protegendo o aço contra a corrosão. Comportamento semelhante foi observado Asemanni et al. (2016), no qual não observaram, após 400 h de exposição a névoa salina, a formação pontos de corrosão no substrato metálico após a delaminação do revestimento.

A adesão dos revestimentos ao substrato metálico é afetada quando na exposição aos íons agressivos ocorre permeação por baixo do revestimento, facilitando a quebra das ligações de hidrogênio entre o revestimento e a superfície do metal (RAMEZANZADEH & ATTAR, 2011; BEHZADNASAB et al., 2013; GHANBARI & ATTAR, 2014). Com isso, a utilização da camada de conversão de Zr no substrato metálico, além de melhorar a aderência do revestimento polimérico ao substrato metálico, atua como uma camada de proteção adicional entre o substrato metálico e o revestimento polimérico. Atua como uma barreira mais efetiva, tornando-se mais resistente as reações catódicas dos elementos corrosivos, quando estes atinge a interface revestimento poliméricos/substrato metálico (ASEMANI et al., 2016).

Para os revestimentos utilizando a celulose funcionalizada com PANi SE observa-se a formação de uma camada de óxido principalmente com a utilização de CNW, evidenciando assim a possibilidade do revestimento contendo PANi SE atuar como um barreira física entre o substrato metálico e o eletrólito. O polímero condutor se reduz oxidando o metal formando assim um óxido passivo protetor sobre a superfície metálica e as nanocargas (CNW PANi SE)

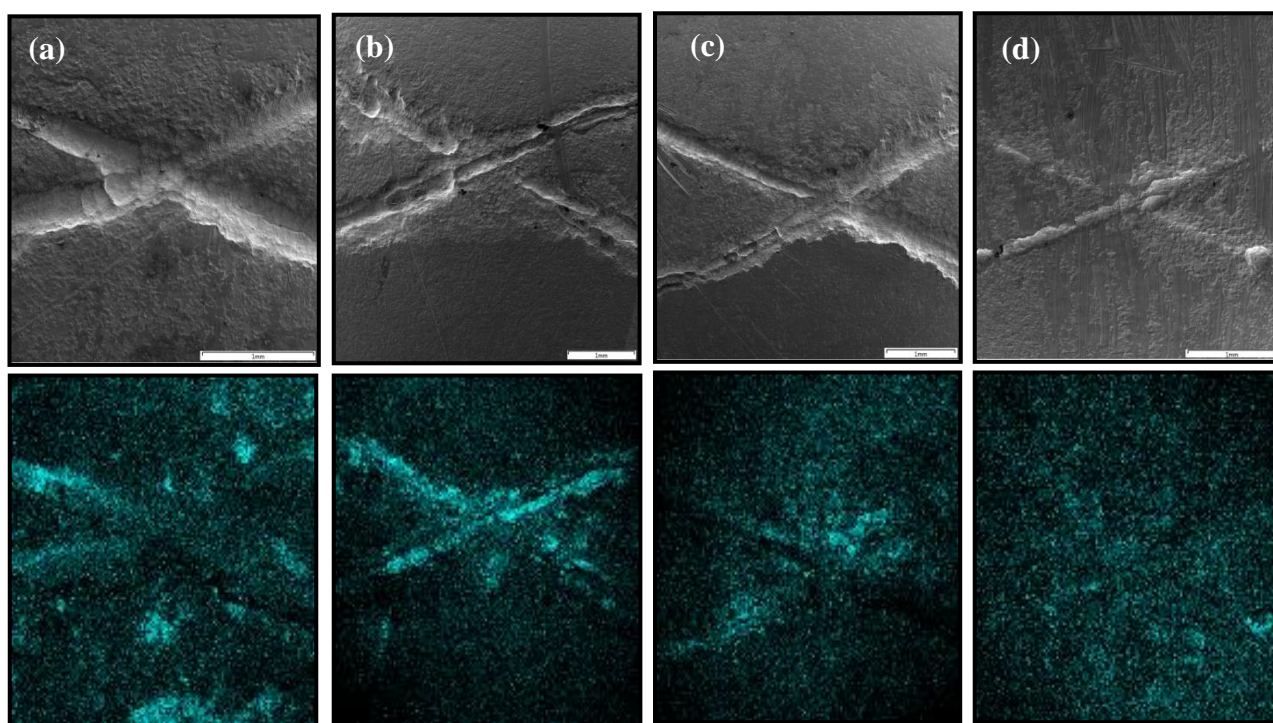
atuam formando um caminho tortuoso na permeação do eletrólito. Contudo, ocorre a formação parcial da camada de óxido, de forma descontínua, sobre o substrato metálico. Comportamento semelhante foi observado por Pour-Ali et al. (2014), os autores observaram que é necessária uma quantidade mínima de PANi para que a camada de óxido passivo possa ser formada sobre a superfície metálica de forma contínua e compacta.

Figura 31 - Aspecto dos revestimentos poliméricos após (a) 500, (b) 1000 h de exposição à névoa salina e (c) aspecto após o descolamento do revestimento na análise da migração subcutânea após 1000 h de exposição à névoa salina



A Figura 32 apresenta o resultado obtido por EDS na região da incisão realizada nas amostras após 1000 h de exposição à névoa salina sendo mostrada a distribuição do oxigênio nas amostras oxidadas. As análises foram realizadas nos revestimentos com MCC, pois os revestimentos com CNW apresentaram o mesmo comportamento de formação dos óxidos, sendo os óxidos α -, β -, γ -FeOOH, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, e amorfos oxihidróxidos formados na corrosão castanho-avermelhada do ferro (TAMURA, 2008; PINGITORE et al. 2015).

Figura 32 - Análise de EDS dos revestimentos poliméricos após a avaliação da migração subcutânea: (a) RE, (b) RE APS – Zr, (c) RE APS/MCC – Zr e (d) RE APS/MCC PANi SE – Zr. Imagens superiores: incisão do revestimento. Imagens inferiores: distribuição elementar do oxigênio



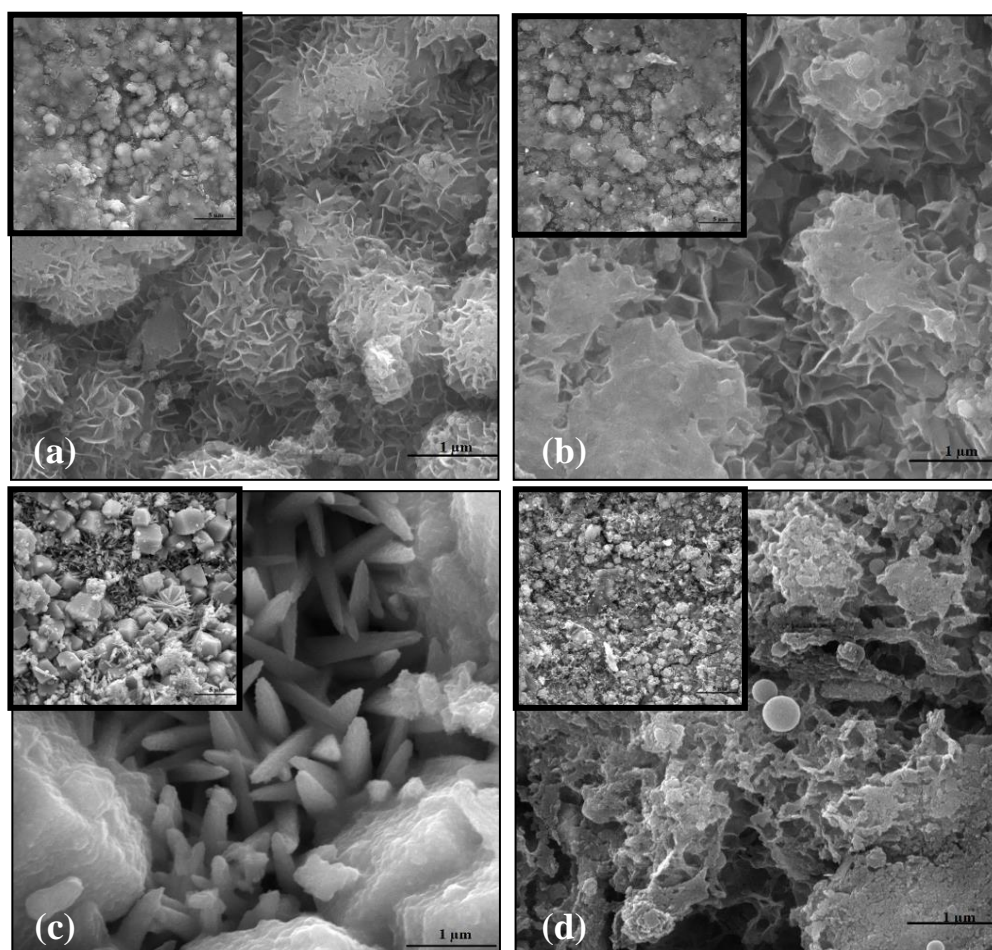
Durante a exposição a nevoa salina a camada de eletrólito se forma sobre a superfície do revestimento polimérico e na incisão do mesmo permitindo a fácil difusão do oxigênio e dos íons cloretos o que causa o processo de corrosão acelerada. Observa-se na Figura 32 (a) a presença de um alto teor de oxigênio e a formação de pontos de corrosão de forma aleatória na superfície metálica, em comparação com as demais amostras, sendo que o elevado teor de oxigênio está relacionado com o aumento das taxas de corrosão (formação de óxidos). Comportamento semelhante foi observado por Prakash et al. (2015). Na incisão do revestimento polimérico ocorre o corte do revestimento até o substrato metálico, com isso ocorre à ruptura (corte) da camada de conversão de Zr, ficando o metal exposto. Com a

utilização da camada de conversão de Zr (Figura 32 b) observa-se uma maior concentração de oxigênio da região da incisão, onde o metal fica exposto aos íons agressivos durante o ensaio.

Para os revestimentos utilizando MCC observa-se a formação de pontos de corrosão na incisão e para a amostra MCC PAni SE é possível observar que não há acúmulos de pontos de corrosão na superfície analisada demonstrando a formação de uma camada de óxidos mais uniforme sobre a superfície, corroborando com a análise da migração subcutânea.

A Figura 33 apresenta a morfologia dos óxidos formados durante a exposição das amostras à névoa salina para a avaliação dos óxidos formados na superfície. A análise foi realizada próxima da incisão das amostras.

Figura 33 - Análise morfológica da superfície das amostras submetidas à análise de névoa salina (a) RE, (b) RE APS – Zr, (c) RE APS/MCC – Zr e (d) RE APS/MCC PAni SE – Zr



Nas Figuras 33 (a e b) observa-se uma estrutura compacta de cristais finos (placas finas com estrutura floral) compostos por γ -FeOOH. Não se constatou a formação da morfologia β -FeOOH a qual é caracterizada pela morfologia de bolas de algodão e rosetas,

sendo preferencialmente formada em ambientes com íons Cl^- , no qual a reação ocorre entre os íons ferro liberados no processo de corrosão e pela deposição de íons Cl^- . A fase $\beta\text{-FeOOH}$ acelera os processos de corrosão enquanto que a fase $\gamma\text{-FeOOH}$ é considerada o fator primário da corrosão, sendo considerada uma melhor proteção pois é uma fase relativamente não reativa. Porém, quando estas duas fases coexistem, a fase $\beta\text{-FeOOH}$ desempenha o papel principal na aceleração da taxa de corrosão, pois dificulta a capacidade de proteção contra a corrosão do aço. Para o revestimento utilizando MCC (Figura 33 c) observa-se a morfologia característica de ambientes marinhos (ambientes contendo íons Cl^-) apresentando produtos de corrosão formados no aço na forma de cristais típicos de $\beta\text{-FeOOH}$, os quais são caracterizados por aceleração das taxas de corrosão. A morfologia dos óxidos está de acordo a relatada por De La Fuente et al. (2011) ao avaliarem a morfologia da corrosão formada no aço carbono após a exposição prolongada em atmosfera rural, urbana, industrial e marinha; e por Prakash et al. (2015) ao avaliarem o comportamento de corrosão do aço carbono no teste de névoa salina utilizando 3,5% de NaCl.

O revestimento contendo MCC funcionalizada com PANi SE apresentou estrutura formada com pequenos poros (Figura 33-d). A morfologia apresentada na Figura 33 (d) mostra um sinal típico de corrosão ativa, as gotas (*weeping*) caracterizado pelo aspecto marrom-avermelhado observado nos revestimentos com PANi SE. Essa morfologia oca com as gotas dentro é resultado da oxidação e hidrólise dos íons Fe^{2+} ou a hidrólise dos íons Fe^{3+} e a precipitação de FeOOH nas forma de gotas de líquido. Comportamento semelhante foi observado por De La Fuente et al (2011) e Pingitore et al. (2015) na caracterização de camadas de produtos de corrosão no ferro arqueológico.

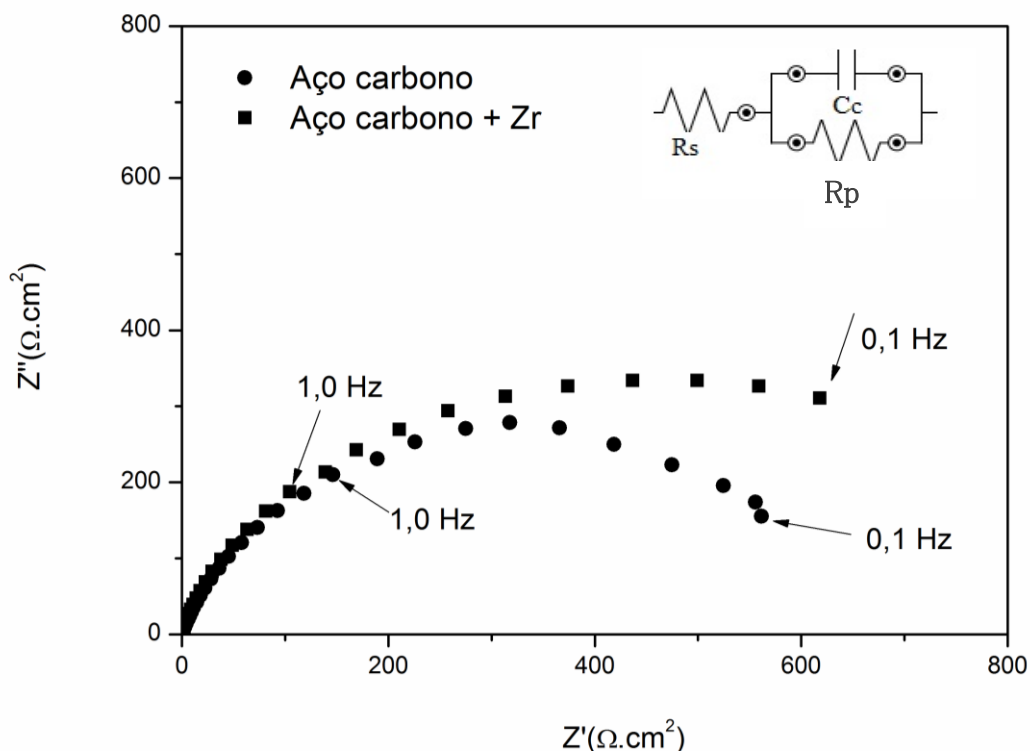
5.4.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS

A avaliação da camada de conversão de Zr foi realizada utilizando a técnica de EIS e o diagrama de Nyquist para o aço carbono, com e sem o revestimento de conversão de Zr imersos em solução de NaCl 3,5% após 5 minutos de estabilização estão apresentados na Figura 34. O circuito equivalente também está representado na Figura 34 onde R_s representa a resistência da solução, R_p a resistência à polarização na interface metal/eletrólito e C_c a capacitância.

Na Figura 34 podemos observar para a amostra de aço carbono mais a camada de conversão de Zr um aumento na resposta à impedância e um valor de R_p superior à amostra

de aço carbono, indicando que a camada de conversão de Zr apresentou um melhor desempenho contra a corrosão. Esta melhora na impedância está relacionada ao efeito barreira promovida pela camada de Zr, dificultando o ataque dos íons ao substrato metálico.

Figura 34 - Diagrama de Nyquist e circuito equivalente para o aço e aço com uma camada de conversão de Zr após a imersão em solução de NaCl 3,5% após 5 minutos de estabilização.



A degradação do efeito de proteção de um revestimento polimérico decorre de efeitos simultâneos: a difusão de água, de oxigênio, de íons agressivos, falha de aderência do revestimento, etc. Tipicamente os diagramas de Nyquist para revestimentos poliméricos em metais consistem de dois semicírculos. O semicírculo de alta frequência é geralmente relacionado à camada de revestimento (associado à resistência do revestimento - R_c), enquanto a média-baixa frequência os semicírculos estão relacionados à corrosão do substrato (associado à resistência a polarização - R_p). Estas considerações têm sido utilizadas para interpretar medições de impedância e avaliar sistemas constituídos de um revestimento polimérico aplicado sobre um metal que sofreu um processo de pré-tratamento, muitas vezes em função do tempo de imersão num eletrólito.

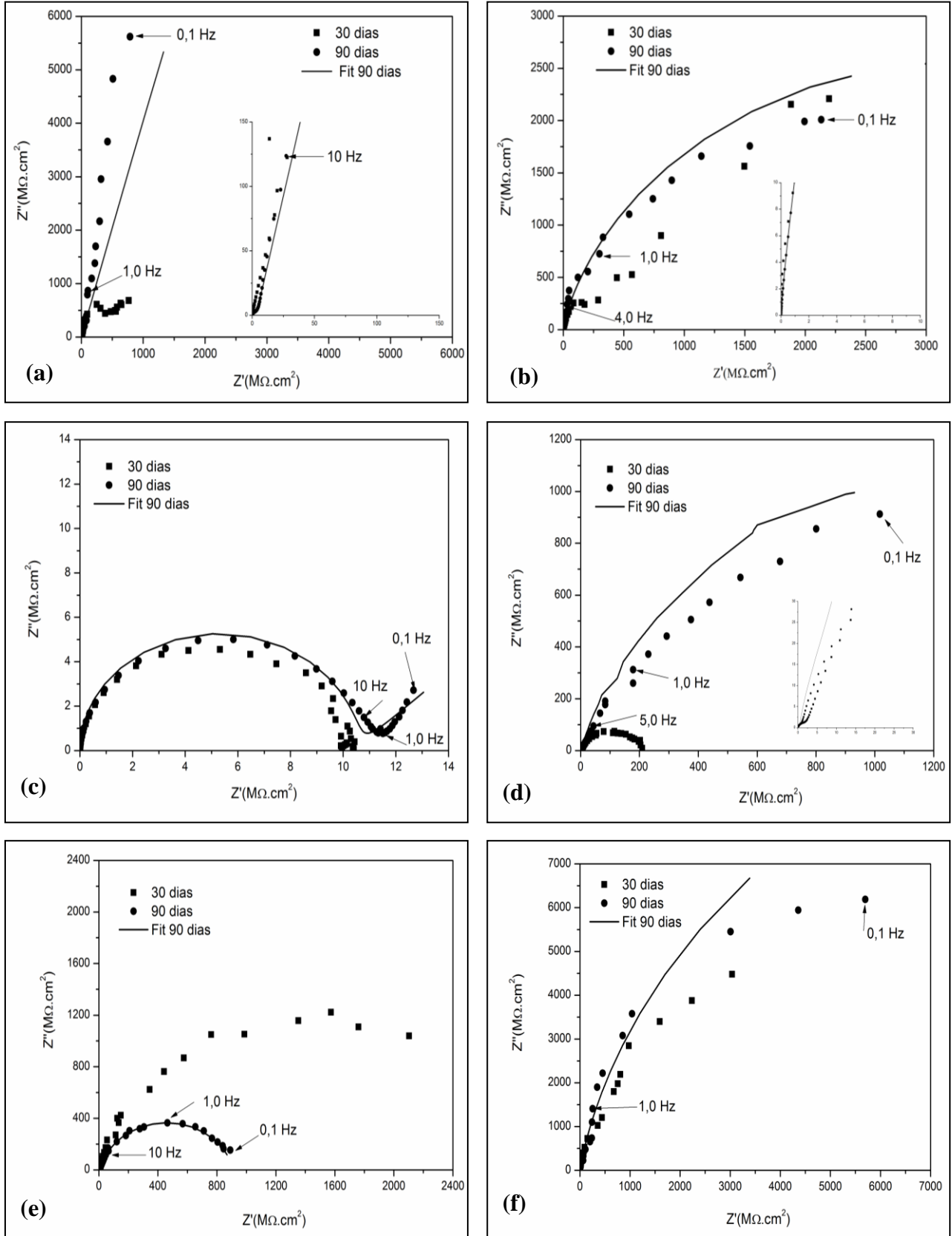
Os diagramas de Nyquist para os revestimentos poliméricos com epóxi, MCC, CNW, PAni SE, APS e Zr são mostrados na Figura 35 para tempos de imersão de 30 e 90 dias, em solução de NaCl 3,5%.

Não foi observada a formação do semicírculo completo, na frequência avaliada, com o aumento do tempo de imersão de 30 para 90 dias para os revestimentos RE e RE APS – Zr (Figuras 35-a e 35-b). A resposta eletroquímica para estes revestimentos não representam um capacitor verdadeiro e as características de semicírculo não foram observadas no diagrama de Nyquist.

Para o revestimento RE observa-se que após 90 dias de imersão ocorre um aumento dos valores de R_p com relação ao comportamento após 30 dias de imersão. Esse comportamento pode estar relacionado com a difusão do eletrólito para a interface revestimento/metal o que pode ocasionar a formação de uma camada de óxidos na superfície metálica bem como a obstrução dos poros do revestimento devido à formação de produtos de corrosão. Com isso, ocorre a difusão do eletrólito, em tempos relativamente curtos de imersão, na interface revestimento/metal (MOHAMMADLOO et al., 2014). Este comportamento não foi observado para o revestimento RE APS – Zr.

Para o revestimento RE APS – Zr a formação do semicírculo é incompleta e a distorção na faixa de baixas frequências indica repetidas tentativas das espécies corrosivas de penetrar no revestimento polimérico. Essa distorção é observada para 30 e 90 dias indicando uma melhor proteção do revestimento polimérico. Resultados semelhantes foram observados por Ramanathan e Balasubramanian (2016).

Figura 35 - Diagrama de Nyquist para os revestimentos poliméricos (a) RE, (b) RE APS – Zr, (c) RE APS/MCC – Zr, (d) RE APS/MCC PAni SE – Zr, (e) RE APS/CNW - Zr e (f) RE APS/CNW PAni SE - Zr após 30 e 90 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%



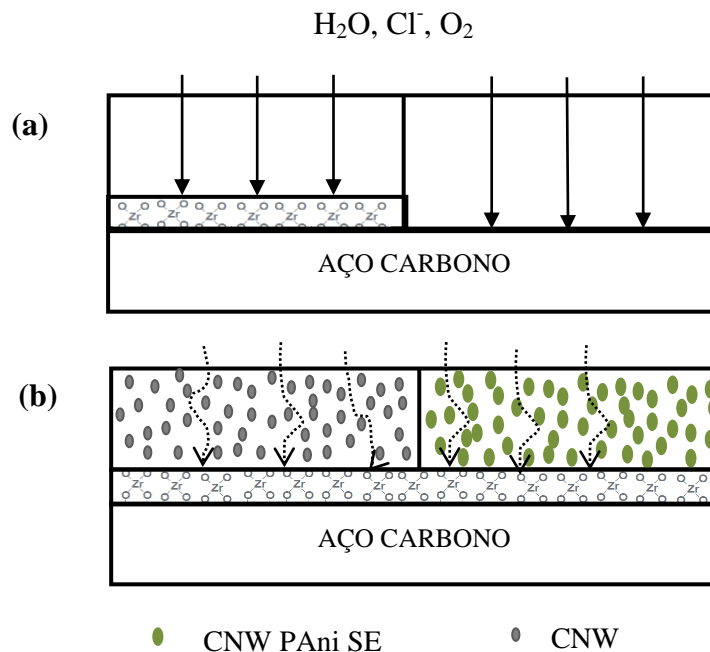
O revestimento RE APS/CNW - Zr apresenta maior valor de R_p com relação aos revestimentos com MCC após 90 dias de exposição (Figuras 35-c e 35-e). Para o revestimento RE APS/CNW - Zr a R_p diminui com o aumento do tempo de exposição ao eletrólito, devido à penetração dos íons agressivos e da água através do revestimento. O revestimento RE APS/MCC - Zr (Figura 35-c) apresentou a formação completa do arco capacitivo após 30 dias de imersão, isto significa que ocorre a difusão do eletrólito corrosivo na interface revestimento/metal com um tempo de imersão muito curto. Porém, a R_p aumenta com o aumento do tempo de imersão e ocorre a formação de um segundo semicírculo em baixas frequências para 90 dias de exposição. A formação de um segundo semicírculo em baixas frequências sugere que reações eletroquímicas na interface revestimento/metal progridem devido ao acesso do eletrólito ao substrato metálico (BEHZADNASAB et al., 2013; MOHAMMADLOO et al., 2014). O aumento na R_p de revestimento após 90 dias de exposição sugere que os poros no interior da camada de revestimento foram bloqueados com produtos de corrosão, e o movimento iônico na camada de revestimento foi momentaneamente interrompido (BEHZADNASAB et al., 2013; GONÇALVES et al., 2011; MOHAMMADLOO et al., 2014). Com isso, observa-se que a presença da celulose diminui a proteção contra a corrosão em relação ao revestimento RE APS -Zr.

Após 90 dias de imersão da amostra RE APS/MCC PANi SE - Zr (Figura 35-d) o valor da R_p aumenta significativamente com relação a 30 dias de exposição. Esta diferença mostra a possibilidade do revestimento contendo PANi SE atuar como barreira, formando um par redox em que o polímero condutor se reduz oxidando o metal, formando assim uma camada de óxido passivo (GONÇALVES et al., 2011). Analisando a amostra RE APS/CNW PANi SE - Zr (Figura 35-f), observa-se um aumento da resposta a impedância em comparação aos demais revestimentos, evidenciado pelo valor da R_p , sendo claramente maior que o valor dos demais revestimentos.

A melhora na proteção contra a corrosão sugere dois mecanismos possíveis. O primeiro mecanismo relacionado à R_p é a melhora da interface revestimento polimérico/substrato metálico devido à formação de um maior número de ligações de Van der Waals e de hidrogênio entre a PANi SE e a celulose e, conseqüentemente, excelente aderência ao revestimento polimérico ao substrato metálico proporcionado pela camada de conversão de Zr e pelo silano (o qual atua na reticulação final das cadeias da epóxi proporcionada pelos grupos aminos do APS). Comportamento semelhante foi observado por Mohammadloo et al., (2014) ao avaliarem a incorporação de 3% argila MMT em resina epóxi aplicados em aço

carbono com e sem a utilização da camada de conversão de Zr. O segundo mecanismo indica que os íons percorrem um percurso em forma de ziguezague, o que resulta em um aumento no percurso de difusão, devido à presença de nanopartículas com vista a melhorar o desempenho de barreira da camada de epóxi (Figura 36). Comportamento semelhante foi observado por Shi et al. (2009) ao avaliarem a influência de nanopartículas de SiO_2 , Zn, Fe_2O_3 e argila haloisita em revestimento epóxi, e por Conradi et al. (2014) ao avaliarem a influência de nanopartículas de sílica em revestimento epóxi.

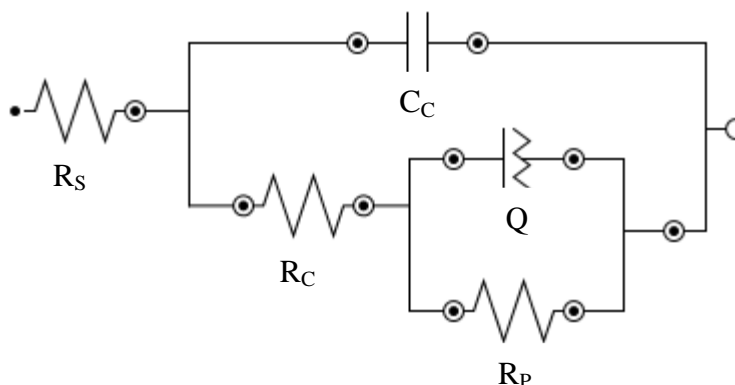
Figura 36 - Representação da difusão dos agentes agressivos no revestimento polimérico (a) sem CNW, com camada de Zr no aço (esquerda) e sem camada de Zr (direita) e (b) com CNW (esquerda) e CNW/PAni SE (direita)



O modelo do circuito equivalente em 90 dias de imersão, mostrado na Figura 37, descreve o eletrodo revestido com uma camada porosa e que contém duas interfaces: revestimento/eletrólito e revestimento/metal, onde R_s é a resistência do eletrólito, R_c é a resistência do revestimento observada em altas frequências, R_p é a resistência à polarização na interface revestimento/metal observada em médias-baixas frequências, C_c sendo a capacitância do revestimento e Q a acumulação de carga na interface solução/revestimento polimérico nas regiões internas do eletrodo, representado por um elemento de fase constante

(CPE). O CPE está associado ao parâmetro n que descreve um capacitor ideal para $n=1$ e um resistor ideal para $n=0$ e um CPE de $0 < n < 1$ devido à heterogeneidade do sistema.

Figura 37 - Circuito equivalente dos revestimentos poliméricos apresentados no diagrama de Nyquist



A Tabela 7 apresenta os valores de R_c , C_c , R_p , Q e n para os revestimentos poliméricos com epóxi, MCC, CNW, PAni SE, APS e Zr para 90 dias, em solução de 3,5% NaCl.

Tabela 7 – Parâmetros do sistema revestimento polimérico/substrato metálico após 90 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% obtidas da análise de EIS.

Amostra	R_c ($M\Omega.cm^2$)	C_c ($pF.cm^{-2}$)	R_p ($G\Omega.cm^2$)	Q ($\Omega^{-1}.s^{n*}$)	n
RE	0,026	60,3	15,03	202×10^{-12}	0,839
RE APS - Zr	1,35	85,4	7,01	154×10^{-12}	0,717
RE APS/MCC - Zr	0,003	99,9	0,186	$31,6 \times 10^{-12}$	0,249
RE APS/ MCC PAni SE - Zr	0,27	95,5	0,53	641×10^{-12}	0,582
RE APS/ CNW - Zr	13,2	20,7	0,9	219×10^{-12}	0,852
RE APS/CNW PAni SE - Zr	0,249	67,5	27,3	117×10^{-12}	0,808

* Capacitor ideal $n = 1$, resistor ideal $n = 0$ e CPE de $0 < n < 1$

Observa-se que o valor de R_c aumenta em aproximadamente $13M\Omega$, após 90 dias de imersão, quando o revestimento epóxi apresenta CNW em sua composição. O revestimento

atua como uma barreira física, dificultando a permeação da água e dos íons, resultando em um valor mais elevado de R_c em comparação aos demais revestimentos.

Após 90 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% observa-se que todos os revestimentos apresentam valores de C_c abaixo de 10^{-9} F.cm⁻². Assim, os revestimentos poliméricos podem atuar de forma a proteger o substrato metálico, pois de acordo com resultados obtidos por Sathiyarayanan et al. (2006) e Mostafaei e Nasirpouri (2014) quando os valores da $C_c < 10^{-9}$, a penetração das moléculas de água pode ser negligenciada e os revestimentos atuam protegendo o substrato metálico. Os revestimentos poliméricos que apresentam muitos poros ou defeitos no revestimento ocasionam o aumento da capacitância após longos períodos de imersão em meio corrosivos, porém pode ocorrer a restrição da movimentação dos íons corrosivos devido ao preenchimento dos poros e defeitos com produtos de corrosão, diminuindo a capacitância do revestimento (JI et al., 2007; MOSTAFAEI & NASIRPOURI, 2014).

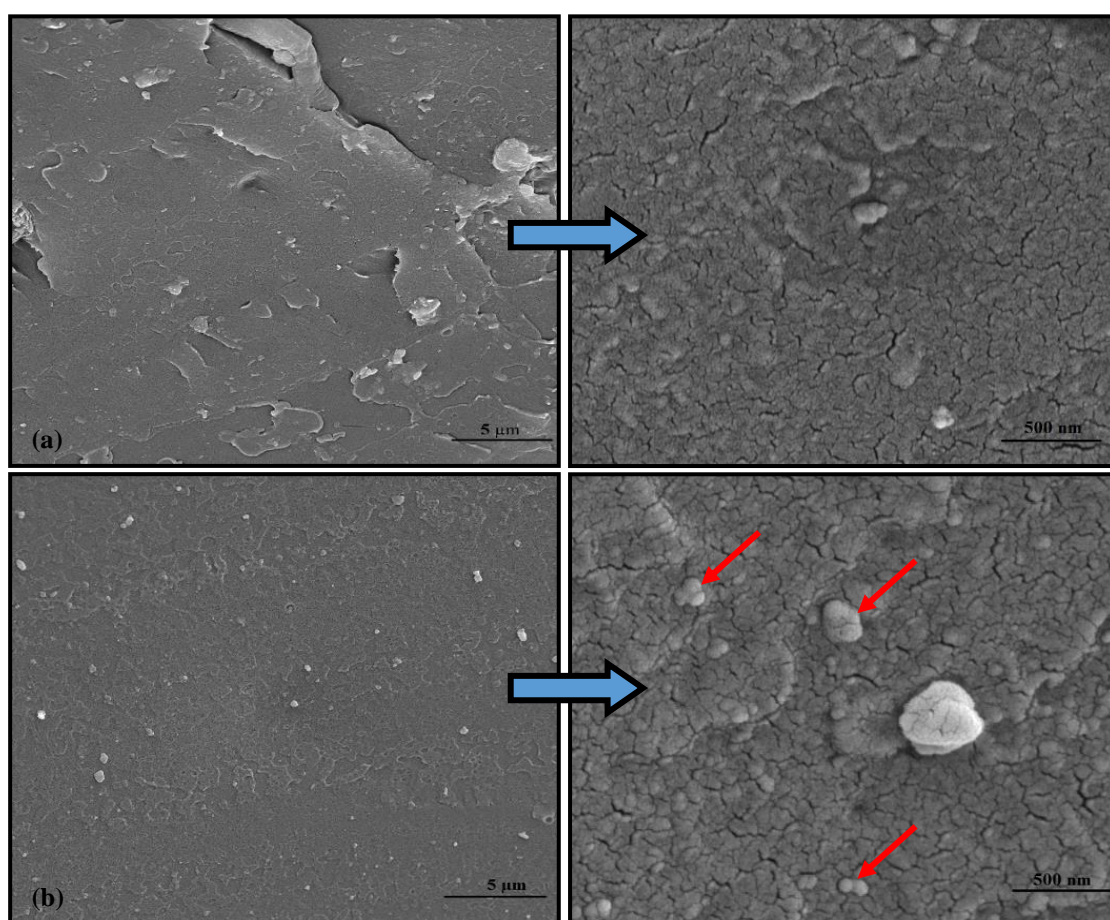
De um modo geral podemos observar, que a utilização de CNW PANi SE provoca aumento dos valores da R_p sendo possível a obtenção de um revestimento polimérico com propriedades anticorrosivas superiores em relação aos demais revestimentos. Porém, de acordo com Sathiyarayanan et al. (2006), os revestimentos que apresentam valores de R_p superiores a 10^7 Ω.cm² proporcionam proteção contra a corrosão do aço carbono de forma eficiente. O que deve ser analisado é o comportamento destes revestimentos com relação ao tempo de exposição a solução, pois pode ocorrer o observado na Figura 35 (c) com relação a formação de um segundo arco capacitivo e tornar a interpretação equivocada.

A Figura 38 apresenta a morfologia da fratura criogênica dos revestimentos poliméricos com CNW e CNW/PAni SE com APS. Nas escalas analisadas não se observa a formação de aglomerados para o revestimento com CNW, apresentando uma boa dispersão da carga na matriz polimérica. De acordo com Jonoobi et al., (2010) boa dispersão de nanocelulose em matriz polimérica pode ser obtida com incorporações de 1 a 3 % em massa. O revestimento contendo CNW PANi SE apresenta resíduos decorrentes da fratura criogênica na superfície das amostras, porém com uma maior magnificação é possível observar a formação de aglomerados no revestimento polimérico conforme destacado na Figura 39 (b), sendo estes em escala nanométrica.

A dispersão de nanocargas em matriz polimérica necessita ser avaliada, pois como a CNW é proveniente um material hidrofílico e obtido em suspensão aquosa, é possível a ocorrência de aglomerados durante o processo de secagem por liofilização. A formação de

aglomerados na secagem não afeta sua dispersão na matriz polimérica, como pode ser observado, pois ocorre a formação de ligações fracas, ligações de hidrogênio, entre as partículas de CNW devido a maior formação de OH livres na amostra em escala nano. A formação de aglomerados pode atuar como ponto de fragilidade do revestimento polimérico seja pela penetração de íons agressivos seja como iniciadores de fissuras ou trincas.

Figura 38 - Análise morfológica por MEV-FEG da fratura criogênica dos revestimentos poliméricos:
(a) RE APS/CNW e (b) RE APS/CNW PANi SE



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Não foram observadas diferenças significativas com relação ao comportamento térmico e na análise de FTIR, da incorporação do silano APS na resina epóxi, para posterior aplicação em revestimentos poliméricos.

A análise morfológica por MET demonstrou que é possível à obtenção de CNW com estruturas na forma de *whiskers* através do processamento mecânico por moagem ultrafina da MCC. A CNW apresentou maior estabilidade térmica que a MCC, devido principalmente, à diferença na morfologia das amostras. CNW e MCC não apresentaram diferenças significativas com relação ao índice de cristalinidade e com relação aos picos de DRX. O processamento mecânico não influencia na composição química da celulose, pois ambas apresentam um comportamento típico da celulose tipo I.

A funcionalização da MCC e CNW com PANi SE provoca redução na estabilidade térmica dos produtos celulósicos. A análise morfológica indica a formação do polímero condutor na superfície da celulose, pois a MCC e a CNW apresentaram a superfície totalmente recoberta pela PANi SE não modificando sua morfologia, corroborando com as bandas no espectro do FTIR. Com relação ao DRX observa-se que a funcionalização da celulose com PANi SE apresenta os picos característicos da celulose e os picos relacionados a PANi SE obtida em solução de HCl. De acordo com os resultados obtidos, a funcionalização da CNW e da MCC com PANi SE pode ser realizada por síntese química de forma eficaz para posterior aplicação em revestimentos poliméricos.

Com relação às propriedades mecânicas e de aderência observou-se melhora com a incorporação da CNW, as demais cargas MCC, MCC PANi SE e CNW PANi SE apresentaram melhora nas propriedades apenas com a incorporação do APS e da camada de Zr. Observou-se diminuição das fissuras na análise de flexibilidade e melhora nas propriedades de aderência, não sendo observado descolamento dos revestimentos poliméricos. Com relação à análise de dureza observou-se diminuição da resistência com a incorporação de CNW sem a utilização de APS e Zr.

Com relação à proteção contra a corrosão os revestimentos poliméricos apresentaram resultados satisfatórios nas análises de EIS após exposição de 90 dias e exposição à névoa salina por 1000 h. Após 1000 h de exposição à névoa salina os revestimentos poliméricos apresentaram produtos de corrosão somente na incisão da amostra. Após a análise de migração subcutânea praticamente todo o revestimento polimérico foi descolado apresentando

o substrato metálico sem produto de corrosão. A utilização das amostras de celulose funcionalizadas com a PANi apresentam melhores propriedades com relação proteção a corrosão do aço carbono, contudo após o ensaio de migração subcutânea observa-se a formação de uma camada descontínua de óxidos. Com relação à distribuição elementar do oxigênio na incisão das amostras, observou-se o acúmulo de pontos de corrosão na amostra sem a utilização da camada de conversão de Zr. Observou-se a morfologia dos óxidos característicos da exposição do aço carbono em ambiente marinhos, sendo a formação dos produtos de corrosão característicos dos processos de corrosão acelerada (β -FeOOH) somente no revestimento RE APS/MCC-Zr

Os revestimentos com CNW PANi SE após 90 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% apresentaram os maiores valores de R_p com relação aos revestimentos avaliados. Por meio da análise morfológica constatou-se que a CNW e CNW funcionalizada com PANi SE apresentam um boa dispersão na resina epóxi, sem a formação de aglomerados.

7 CONCLUSÕES

As imagens de TEM mostraram que é possível a obtenção de CNW a partir da MCC pelo processo de moagem ultrafina, sendo que a CNW se mostrou mais estável termicamente que a MCC.

O pré-tratamento do substrato metálico com solução de Nanotex ZR 16 (a base de ácido hexafluorzircônico) com formação de uma camada de ZrO_2 , foi essencial para permitir a aderência adequada dos filmes poliméricos de resina epóxi com MCC e CNW sobre a superfície do aço.

É possível obter um filme polimérico composto de resina epóxi com CNW funcionalizada com PANi SE e este filme é capaz de proteger o aço contra a corrosão, como ficou demonstrado pelas análises de névoa salina e EIS.

O silano APS agiu como modificador da resina epóxi e também na melhora da aderência do revestimento polimérico ao substrato metálico, que aliado à camada de conversão de Zr, atuam na proteção do aço carbono.

A interação entre a carga de reforço, a resina epóxi e a superfície metálica é um fator determinante na eficiência do revestimento polimérico, pois de acordo com a análise de migração subcutânea, a superfície do aço carbono, após 1000 h de exposição, não apresentou corrosão superficial.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar os custos referentes ao processo de moagem e secagem da CNW.
- ✓ Realizar ensaios de imersão em solução salina e ensaio de câmara úmida para avaliar a resistência ao empolamento dos filmes.
- ✓ Testar outras resinas para avaliar as propriedades de proteção em outros sistemas poliméricos, inclusive sistemas aquosos.
- ✓ Aperfeiçoar a formulação para obtenção de uma tinta, utilizando os aditivos necessários.

REFERENCIAS

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; SALAH, A. B.; BELGACEM, M. N.; GANDINI A. Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose. **Langmuir**, n. 18, p. 3203-3208, 2002.

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUARTE, A. P.; SALAH, A. B.; GANDINI, A. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, n. 24, p. 43–54, 2004.

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUSFRENE, A.; GANDINI A. Modification of Cellulose Fibers with Functionalized Silanes: Effect of the Fiber Treatment on the Mechanical Performances of Cellulose–Thermoset Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, p. 974–984, 2005.

ABDUL KHALIL, H. P. S.; DAVOUDPOUR, Y.; NAZRUL ISLAM, MD.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, n. 99, p. 649 – 665, 2014.

ADHIKARIA, S.; UNOCIC, K. A.; ZHAI, Y.; FRANKEL, G. S.; ZIMMERMAN, J.; FRISTAD, W. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. **Electrochimica Acta**, n. 56, p. 1912–1924, 2011.

ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; FIGUEROA, R.; PENA, G. Influence of molybdenum ion implantation on the localized corrosion resistance of a high strength aluminium alloy. **Corrosion Science**, n. 54, p. 143-152, 2012.

AFRA, E.; YOUSEFI, H.; HADILAM, M. M.; NISHINO, T. Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps. **Carbohydrate Polymers**, n. 97, p. 725 – 730, 2013.

ALAMRI, H.; LOW, I.M.; ALOTHMAN, Z. Mechanical, thermal and microstructural characteristics of cellulose fibre reinforced epoxy/organoclay nanocomposites. **Composites: Part B**, n. 43, p. 2762–2771, 2012.

ALLAHVERDI, A.; EHSANI, M.; JANPOUR, H.; AHMADI, S. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, n. 75, p. 543– 548, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D7378**: Standard Practice for Measurement of Thickness of Applied Coating Powders to Predict Cured Thickness, EUA, 2010.

_____. **ASTM D3359**: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, EUA, 2002.

_____. **ASTM D522**: Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings, EUA, 1993, Reapproved 2008.

_____. **ASTM D2794**: Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact), EUA, 1993, Reapproved 2010.

_____. **ASTM B117**: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, EUA, 2007.

_____. **ASTM D1654**: Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments, EUA, 2008.

ARBATAN, T.; ZHANG, L.; FANG, X.-Y.; SHEN, W. Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper. **Chemical Engineering Journal**, n. 2010, p. 74-79, 2012.

ARMELIN, E.; PLA, R.; LIESA, F.; RAMIS, X.; IRIBARREN, J. I.; ALEMAN, C. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. **Corrosion Science**, n. 50, p. 721–728, 2008.

ASEMANI, H. R.; AHMADI, P.; SARABI, A. A.; MOHAMMADLOO H. Effect of zirconium conversion coating: Adhesion and anti-corrosion properties of epoxy organic coating containing zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) pigment on carbon mild steel. **Progress in Organic Coatings**, n. 94, p. 18–27, 2016.

AZEEZ, A. A.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. **Composites: Part B**, n. 45, p. 308–320, 2013.

BAGHERZADEH, M. R.; DANESHVAR, A.; SHARIATPANAH, H. Novel water-based nanosiloxane epoxy coating for corrosion protection of carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, n. 206, p.2057–2063, 2012.

BALDISSERA, A. L. **Desenvolvimento de tinta antifouling não-convencional para proteção de embarcações e estruturas metálicas**. 2008, 147f. Doutorado (Doutor em Engenharia)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BALDISSERA, A. F.; FERREIRA C. A. Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. **Progress in Organic Coatings**, n. 75, p. 241- 247, 2012.

BALDISSERA, A. F.; SOUZA, J. F.; FERREIRA, C. A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. **Synthetic Metals**, n. 183, p. 69– 72, 2013.

BANDERA, D.; SAPKOTA, J.; JOSSET, S.; WEDER, C.; TINGAUT, P.; GAO, X.; FOSTER, E. J.; ZIMMERMANN, T. Influence of mechanical treatments on the properties of cellulose nanofibers isolated from microcrystalline cellulose. **Reactive & Functional Polymers**, n. 85, p. 134–141, 2014.

BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; ESFANDEH, M. Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zirconia. **Corrosion Science**, n. 75, p. 134–141, 2013.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, n. 34, p. 783–810, 2009.

BISCARO, R. S.; BOTELHO, E. C.; TAKAHASHI, M. F. K.; FAEZ, R.; REZENDE, M. C. Estudo Reológico de Tintas de Poliuretano Contendo PANi-DBSA Aplicadas como Materiais Absorvedores de Microondas (8-12 GHz). **Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 318-327, 2002.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; FERREIRA, C. A. Revestimento Microestruturado com Celulose para Proteção contra a corrosão. In.: INTERCORR, 2014, Fortaleza.

CAMPOS, T. L. A.; KERSTING, D. F.; FERREIRA, C. A. Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium. **Surface and Coatings Technology**, n. 122, p. 3–5, 1999.

CASADO, U. M.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Preparation and characterization of conductive nanostructured particles based on polyaniline and cellulose nanofibers. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 21, p. 1641–1648, 2014.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y. Preparation of millimeter-long cellulose I nanofibers with diameters of 30–80 nm from bamboo fibers. **Carbohydrate Polymers**, n. 86, p. 453–461, 2011.

CHO, S. Y.; CHOI, Y.; PARK, D.; HEO, S.; KIM, D. H.; JIN, H.-J. Cellulose nanocrystals with high thermal stability and their nanocomposites with poly(lactic acid). In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS - ICCM, 10., 2011, Coreia. **Anais...Coreia**, 2011.

CHRUSCIEL, J.J.; LESNIAK, E. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. **Progress in Polymer Science**, n. 41, p. 67–121, 2015.

CONRADI, M.; KOCIJAN, A.; KEK-MERL, D.; ZORKO, M.; VERPOEST, I. Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings. **Applied Surface Science**, n. 292, p. 432–437, 2014.

DE LA FUENTE, D.; DÍAZ, I.; SIMANCAS, J.; CHICO, B.; MORCILLO, M. Long-term atmospheric corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, n. 53, p. 604–617, 2011.

DE ROSA, I. M.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres as potential reinforcement in polymer composites. **Composites Science and Technology**, n. 70, p. 116–122, 2010.

DE SOUZA JR, F G.; PAIVA, L. O.; MICHEL, R. C.; DE OLIVEIRA G. E. Modificação da Fibra de Coco com Polianilina e o seu Uso como Sensor de Pressão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21 n. 1, p. 39-46, 2011.

DONG, X.; DONG, Y.; JIANG, M.; WANG, L.; TONG, J.; ZHOU, J. Modification of microcrystalline cellulose by using soybean oil for surface hydrophobization. **Industrial Crops and Products**, n. 46, p. 301-303, 2013.

FANG, J.; XU, K.; ZHU, L.; ZHOU, Z.; TANG, H. A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure. **Corrosion Science**, n. 49, p. 4232–4242, 2007.

FAEZ, R.; REIS, C.; DE FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M-A. Polímeros Condutores. **Química Nova Na Escola**, n.11, p.13-18, 2000.

FERRARI, J. V.; PANOSSIAN, Z.; QUINTELA, J. P.; SOLIMOSSY, V. Uso promissor de nanopartículas em revestimentos anticorrosivos: uma abordagem da literatura. In: INTERCORR, Salvador. **Anais...**Salvador, 2012.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, n. 21, p. 885-896, 2014.

FRONE, A. N.; BERLIOZ, S.; CHAILAN, J.-F.; PANAITESCU, D. M. Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. **Carbohydrate Polymers**, n. 91, p. 377–384, 2013.

GANGOPADHYAY, R.; DE, A. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. **Chemical Materials**, v. 12, n. 3, p. 608-622, 2000.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 345 p.

GHANBARI, A.; ATTAR, M. M. Surface free energy characterization and adhesion performance of mild steel treated based on zirconium conversion coating: A comparative study. **Surface & Coatings Technology**, n. 246, p 26–33, 2014.

GONÇALVES, G. S.; BALDISSERA, A. F.; RODRIGUES JR. L. F.; MARTINI, E. M. A.; FERREIRA, C. A. Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel. **Synthetic Metals**, n. 161, p. 313–323, 2011.

GONG, G.; PYO, J.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Tensile behavior, morphology and viscoelastic analysis of cellulose nanofiber-reinforced (CNF) polyvinyl acetate (PVAc). **Composites: Part A**, n.42, p. 1275–1282, 2011.

HAAFIZ, M. K. M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I. M.; ISLAM, M. S. Physicochemical characterization of cellulose *nanowhiskers* extracted from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Materials Letter**, n.113, p. 87-89, 2013.

HAAFIZ, M. K. M.; HASSAN, A.; ZAKARI, Z.; INUW, I. M. Isolation and characterization of cellulose *nanowhiskers* from oilpalm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, n. 103, p. 119–125, 2014.

HAN, J.; ZHOU, C.; WU, Y.; LIU, F.; WU, Q. Self-Assembling Behavior of Cellulose Nanoparticles during Freeze-Drying: Effect of Suspension Concentration, Particle Size, Crystal Structure, and Surface Charge. **Biomacromolecules**, n. 14, p. 1529–1540, 2013. [dx.doi.org/10.1021/bm4001734](https://doi.org/10.1021/bm4001734)

HERRERA, M. A.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Comparison of cellulose *nanowhiskers* extracted from industrial bio-residue and commercial microcrystalline cellulose. **Materials Letters**, n. 71, p. 28–31, 2012.

HU, W.; CHEN, S.; YANG, Z.; LIU, L.; WANG, H. Flexible Electrically Conductive Nanocomposite Membrane Based on Bacterial Cellulose and Polyaniline. **The Journal of Physical Chemistry B**, n. 115, p. 8453–8457, 2011.

HUQ, T.; SALMIERI, S.; KHAN, A.; KHAN, R. A.; TIEN, C. L.; RIEDL, B.; FRASCHINI, C.; BOUCHARD, J.; URIBE-CALDERON, J.; KAMAL, M. R.; LACROIX, M. Nanocrystalline cellulose (CNW) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film. **Carbohydrate Polymers**, n. 90, p. 1757–1763, 2012.

IWAMOTO, S., NAKAGAITO, A. N., YANO, H., & NOGI, M. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. **Applied Physics A: Material Science Process**, n. 81, p. 1109–1112, 2005.

IWAMOTO, S., NAKAGAITO, A. N., & YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, n. 89, p. 461–466, 2007.

JAFARZADEH, S.; CLAEISSONA, P. M.; SUNDELL, P.-E.; TYRODE, E.; PAN, J. Active corrosion protection by conductive composites of polyaniline in a UV-cured polyester acrylate coating. *Progress in Organic Coatings* 90 (2016) 154–162

JIANG, M-Y.; WU, L.-K.; HU, J.-M.; ZHANG, J.-Q. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 2: Mechanistic investigations. **Corrosion Science**, n. 92, p. 127–135, 2015.

JI, W-G.; HU, J-M.; LIU, L.; ZHANG, J-Q.; CAO, C-N. Water uptake of epoxy coatings modified with APS silane monomer. **Progress in Organic Coatings**, n. 57, p. 439–443, 2006a.

JI, W-G.; HU, J-M.; ZHANG, J-Q.; CAO, C-N. Reducing the water absorption in epoxy coatings by silane monomer incorporation. **Corrosion Science**, n. 48, p. 3731–3739, 2006b.

JI, W-G.; HU, J-M.; LIU, L.; ZHANG, J-Q.; CAO, C-N. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. **Surface & Coatings Technology**, n. 201, p. 4789–4795, 2007.

JIN, F.-L.; PARK, S.-J. Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites. **Polymer Degradation and Stability**, n. 97, p. 2148 - 2153, 2012.

JONOOBI, M.; HARUN, J.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, n. 70, p. 1742–1747, 2010.

JONOOBI, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. **Industrial Crops and Products**, n. 40, p. 232–238, 2012.

KARANDE VS, BHARIMALLA AK, HADGE GB, MHASKE ST, VIGNESHWARAN N. Nanofibrillation of Cotton Fibers by Disc Refiner and Its Characterization. **Fibers and Polymers**, n. 12, p. 399-404, 2011.

KELLY, F. M.; JOHNSTON, J. H.; BORRMANN, T.; RICHARDSON, M. J. Functionalised Hybrid Materials of Conducting Polymers with Individual Fibres of Cellulose. **European Journal Inorganic Chemistry**, p. 5571–5577, 2007.

KIM, T.-W.; LEE, S.-Y.; CHUN, S.-J.; DOH, G.-H.; PAIK, K.-H. Effect of silane coupling on the fundamental properties of wood flour reinforced polypropylene composites. **Journal of Composite Materials**, n. 45, p. 1595–1605, 2010.

KOHL, M.; KALEDOVÁ, A. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. **Progress in Organic Coatings**, n. 86, p. 96–107, 2015.

KUMAR, V.; KUMAR, R. Dielectric and mechanical properties of alkali- and silane-treated bamboo-epoxy nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, n. 46, p. 3089–3101, 2012.

KRISHNAMACHARI, P.; HASHAIKEH, R.; TINER, M. Review. Modified cellulose morphologies and its composites; SEM and TEM analysis. **Micron**, n. 42, p. 751–761, 2011.

LAMAKA, S. V.; XUE, H. B.; MEIS, N. N. A. H.; ESTEVES, A. C. C.; FERREIRA, M. G. S. Fault-tolerant hybrid epoxy-silane coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. **Progress in Organic Coatings**, n. 80, p. 98–105, 2015.

LAPIDOT, S. Nano crystalline cellulose composites foams from renewable resources. **In: International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials**. Washington, 2011.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, n. 90, p. 735 – 764, 2012.

LEE, S.-Y.; MOHAN, D. J.; KANG, I.-A.; DOH, G.-H.; LEE, S.; HAN S. O. Nanocellulose Reinforced PVA Composite Films: Effects of Acid Treatment and Filler Loading. **Fibers and Polymers**, n. 10, p. 77-82, 2009.

LEE, B.-H.; KIM, H.-J.; YANG, H.-S. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films. **Current Applied Physics**, n. 12, p. 75-80, 2012.

LEI, W.; CHANG-SHENG, L.; HAI-YUN, Y.; CHENG-QIANG, A. Structure and Corrosion Resistance of a Composite γ -Amino Propyl Triethoxy Silane and γ -Glycidoxy Propyl Trimethoxy Silane Conversion Coating on Galvanized Steel. **Journal Of Iron And Steel Research, International**, v. 19, n. 11, p. 46-51, 2012.

LIU, D. Y.; SUI, G. X.; BHATTACHARYYA, D. Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films. **Composites Science and Technology**, n. 99, p. 31–36, 2014.

LOSTAK, T.; KREBS, S.; MALJUSCH, A.; GOTHE, T.; GIZA, M.; KIMPEL, M.; FLOCK, J.; SCHULZ, S. Formation and characterization of Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modified zirconiumoxide conversion layers on zinc alloy coated steel sheets. **Electrochimica Acta**, n. 112, p. 14– 23, 2013.

LOSTAK, T.; MALJUSCH, A.; KLINK, B.; KREBS, S.; KIMPEL, M.; FLOCK, J.; SCHULZ, S.; SCHUHMANN, W. Zr-based conversion layer on Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets:insights into the formation mechanism. **Electrochimica Acta**, n. 137, p. 65–74, 2014.

LOW, I. M.; MCGRATH, M.; LAWRENCE, D.; SCHMIDT, P.; LANE, J.; LATELLA, B. A.; SIM, K. S. Mechanical and fracture properties of cellulose-fibre-reinforced epoxy laminates. **Composites: Part A**, n. 38, p. 963–974, 2007.

LU, J.; DRZAL, L. T. Microfibrillated Cellulose/Cellulose Acetate Composites: Effect of Surface Treatment. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 48, p. 153–161, 2010.

LUONG, N. D.; KORHONEN, J. T.; SOININEN, A. J.; RUOKOLAINEN, J.; JOHANSSON, L.-S.; SEPPÄLÄ, J. Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto nanocellulose. **European Polymer Journal**, n.49, p. 335–344, 2013.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, n. 19, p. 11-14, 2004.

MO, Z.-L.; ZHAO, Z.-L.; CHEN, H.; NIU, G.-P.; SHI, H.-F. Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. **Carbohydrate Polymers**, n. 75, p. 660–664, 2009.

MOHAMMADLOO, H. E.; SARABIA, A. A.; HOSSEINI, R. M.; SARAYLOO, M.; SAMEIE, H.; SALIMI, R. A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating. **Progress in Organic Coatings**, n. 77, p. 322– 330, 2014.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites: an introduction. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Org.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**, Boca Raton, Taylor and Francis, 2005. p. 15-51.

MOSTAFAEI, A.; NASIRPOURI, F. Epoxy/polyaniline–ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints. **Progress in Organic Coatings**, n. 77, p. 146– 159, 2014.

MÜLLER, F.; FERREIRA, C. A.; AMADO, F. D. R.; RODRIGUES, M. A. S. Desenvolvimento de Membranas e Filmes Auto-suportados a partir de Polianilina: Síntese, Caracterização e Aplicação. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 259-264, 2011

MULLER, D.; MANDELLI, J. S.; MARINS, J. A.; SOARES, B. G.; PORTO, L. M.; RAMBO, C. R.; BARRA, G. M. O. Electrically conducting nanocomposites: preparation and properties of polyaniline (PAni)-coated bacterial cellulose nanofibers (BC). **Cellulose**, n. 19, p.1645–1654, 2012.

NAIR, K. C. M.; DIWAN, Z. S. M.; THOMAS, S. Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 1483-1497, 1996.

NAVARCHIAN, A. H.; JOULAZADEH, M.; KARIMI, F. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces. **Progress in Organic Coatings**, n. 77, p. 347–353, 2014.

NEMATOLLAHI, M.; HEIDARIAN, M.; PEIKARI, M.; KASSIRIHA, S. M.; ARIANPOUYA, N.; ESMAEILPOUR, N. Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating. **Corrosion Science**, n. 52, p. 1809–1817, 2010.

NG, H-M.; SIN, L. T.; TEE, T.-T.; BEE, S.-T.; HUI, D.; C.-Y.; LOW, RAHMAT A.R. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B**, n. 75, p. 176 – 200, 2015.

NGUYEN, T. D.; NGUYEN, T. A.; PHAM, M. C.; PIRO, B.; NORMAND, B.; TAKENOUTI, H. Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n. 572, p. 225–234, 2004.

NIKRAVESH, B.; RAMEZANZADEH, B.; SARABI, A. A.; KASIRIHA, S. M. Evaluation of the corrosion resistance of an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/Al pigments. **Corrosion Science**, n. 53, p. 1592–1603, 2011.

ORNAGHI JR, H. L.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C.; Thermal behavior and the compensation effect of vegetal fibers. **Cellulose**, n. 21, p. 189–201, 2014.

OKSMAN, K.; ETANG, J. A.; MATHEW, A. P.; JONOBI, M. Cellulose *nanowhiskers* separated from a bio-residue from wood bioethanol production. **Biomass and bioenergy**, n. 35, p. 146 - 152, 2011.

OKSMAN, K.; AITOMÄKI, Y.; MATHEW, A. P.; SIQUEIRA, G.; ZHOU, Q.; BUTYLINA, S.; TANPICHAI, S.; ZHOU, X.; HOOSHMAND, S. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites: Part A**, n. 83, p. 2 – 18, 2016.

OYHARCABAL, M.; OLINGA, T.; FOULC, M.-P.; VIGNERAS, V. Polyaniline/clay as nanostructured conductive filler for electrically conductive epoxy composites. Influence of filler morphology, chemical nature of reagents, and curing conditions on composite conductivity. **Synthetic Metals**, n. 162, p. 555–562, 2012.

PAAKKO, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKANEN, A.; AHOLA, S.; STERBERG, M. O.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTROM, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, n. 8, p. 1934-1941, 2007.

PALANIVEL, V.; ZHU, D.; OOIJ, W. J. V. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, n. 47, p. 384–392, 2003.

PANDEY, J. K.; TAKAGI, H.; NAKAGAITO, A. N.; SAINI, D.; AHN, S.-H. An overview on the cellulose based conducting composites. **Composites: Part B**, n. 43, p. 2822–2826, 2012.

PENG, H.; MA, G.; YING, W.; WANG, A.; HUANG, H.; LEI, Z. In situ synthesis of polyaniline/sodium carboxymethyl cellulose nanorods for high-performance redox supercapacitors. **Journal of Power Sources**, n. 211, p. 40-45, 2012.

PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A.; CAI, Z.; TSHABALALA, M. A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, n. 20, p. 2379–2392, 2013.

PINEAU, S.; SABOT, R.; QUILLET, L.; JEANNIN, M.; CAPLAT, Ch.; DUPONT-MORRAL, I.; REFAIT, Ph. Formation of the Fe(II–III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. **Corrosion Science**, n. 50, p. 1099–1111, 2008.

PINGITORE, G.; CERCHIARA, T.; CHIDICHIMO, G.; CASTRIOTA, M.; GATTUSO, C.; MARINO, D. Structural characterization of corrosion product layers on archaeological iron

artifacts from Vigna Nuova, Crotona (Italy). **Journal of Cultural Heritage**, n. 16, p. 372–376, 2015.

POPOVIC, M. M., GRGUR, B. N., MISKOVIC–STANKOVIC, V. B. Corrosion studies on electrochemically deposited PANI and PANI/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution. **Progress in Organic Coatings**, n. 52, p. 359–365, 2005.

POUR-ALI, S.; DEHGHANIAN, C.; KOSARI, A. In situ synthesis of polyaniline–camphorsulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution. **Corrosion Science**, n. 85, p. 204–214, 2014.

PRAKASH, M.; SHEKHAR, S.; MOON, A. P.; MONDAL, K. Effect of machining configuration on the corrosion of mild steel. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 219, p.70–83, 2015.

RAY, D.; SAIN, S. Review In situ processing of cellulose nanocomposites. **Composites: Part A**, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.09.007>

RADHAKRISHNAN, S.; SIJU, C. R.; MAHANTA, D.; PATIL, S.; MADRAS, G. Conducting polyaniline–nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings. **Electrochimica Acta**, n. 54, p. 1249–1254, 2009.

RAMANATHAN, E.; BALASUBRAMANIAN, S. Comparative study on polyester epoxy powder coat and amide cured epoxy liquid paint over nano-zirconia treated mild steel. **Progress in Organic Coatings**, n. 93, p. 68–76, 2016.

RAMEZANZADEH, B.; ATTAR, M. M. An evaluation of the corrosion resistance and adhesion properties of an epoxy-nanocomposite on a hot-dip galvanized steel (HDG) treated by different kinds of conversion coatings. **Surface & Coatings Technology**, n. 205, p. 4649–4657, 2011.

RAMÍREZ, C.; RICO, M.; TORRES, A.; BARRAL, L.; LÓPEZ, J.; MONTERO, B. Macromolecular Nanotechnology-Review. Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies. **European Polymer Journal**, n. 44, p. 3035–3045, 2008.

ROSA, S. M. L.; REHMAN, N.; DE MIRANDA, M. I. G.; NACHTIGALL, S. M. B.; BICA, C. I. D. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymer**, n. 87, p. 1131-1138, 2012.

SALON, M.-C. B.; ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 289, p. 249–261, 2005.

SANTOS, F. A.; DE QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G. Corrosion protection of steel by polyaniline blended coating. **Electrochimica Acta**, n. 51, p. 6313–6319, 2006.

SEYDIBEYOGLU, M. O.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. **Composites Science and Technology**, n. 68, p. 908–914, 2008.

SHI, X.; NGUYEN, T. A.; SUO, Z.; LIU, Y.; AVCI, R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. **Surface & Coatings Technology**, n. 204, p. 237–245, 2009.

SILVA, R. S.; CARDOZO, H. M.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. A.; MENEGUZZI, A. Filme Autosuportado de Polianilina Desdopada para Aplicações Anticorrosivas. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 288-294, 2012.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v. 70, p. 34-52, 2009.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, n.2, p. 728-765, 2010.

SIRO, I; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, n. 17, p. 459–494, 2010.

SIVA, T.; KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S. Epoxy curing by polyaniline (PANI) – Characterization and self-healing evaluation. **Progress in Organic Coatings**, n. 77, p. 1095–1103, 2014.

SOARES, B. G.; CELESTINO, M. L.; MAGIOLI, M. .; MOREIRA, V. X.; KHASTGIRA, D. Synthesis of conductive adhesives based on epoxy resin and polyaniline.DBSA using the in situ polymerization and physical mixing procedures. **Synthetic Metals**, n. 160, p. 1981–1986, 2010.

SOUZA JR, F. G.; PAIVA, L. O.; MICHEL, R. C.; DE OLIVEIRA, G. E. Modificação da Fibra de Coco com Polianilina e o seu Uso como Sensor de Pressão. **Polímeros**, n. 21, p. 39-46, 2011.

SPINKS, G. M.; DOMINIS, A. J.; WALLACE, G. G.; TALLMAN, D. E. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2: ferrus metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, n. 6, p. 85-100, 2002.

STELTE, W., &SANADI, A. R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, n. 48, p. 11211–11219, 2009.

SUEGAMA, P. H.; DE MELO, H. G.; RECCO, A. A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; AOKI, I. V. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. **Surface & Coatings Technology**, n. 202, p. 2850–2858, 2008.

SUMMERSCALES, J.; DISSANAYAKE, N. P. J.; VIRK, A. S.; HALL, W. A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. **Composites: Part A**, n. 41, p. 1329–1335, 2010.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVA, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, n. 35, p. 1420–1481, 2010.

SWIETLIK, J.; RACZYK-STANISŁAWIAK, U.; PISZORA, P.; NAWROCKI, J. Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts. **Water Research**, n. 46, p. 1–10, 2012.

TALLMAN, D. E.; SPINKS, G.; DOMINIS, A.; WALLACE, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control part 1: general introduction and a review of nonferrous metals, **Journal of Solid State Electrochemistry**, n. 6, p.73-84, 2002.

TANG, L.; WEDER, C. Cellulose Whisker/Epoxy Resin Nanocomposites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 4, p. 1073-1080, 2010.

TAPPI T 203: Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp, 1999.

TRINDADE, W. G.; DE PAIVA, J. M. F.; LEÃO, A. L.; FROLLINI, E. Ionized-air-treated curaua fibers as reinforcement for phenolic matrices. **Macromolecular Materials Engineering**, n. 293, p. 521–528, 2008.

TSOTRA, P.; GATOS, K. G.; GRYSCHUK, O.; FRIEDRICH, K. Hardener type as critical parameter for the electrical properties of epoxy resin/polyaniline blends. **Journal of Materials Science**, n. 40, p. 569– 574, 2005.

USMAN, M.; HANNA, K.; ABDELMOULA, M.; ZEGEYE, A.; FAURE, P.; RUBY, C. Formation of green rust via mineralogical transformation of ferric oxides (ferrihydrite, goethite and hematite). **Applied Clay Science**, n. 64, p. 38–43, 2012.

VISAKH, P.M.; THOMAS, S.; OKSMAN, K.; MATHEW, A. P. Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose *whiskers* isolated from bamboo waste: Processing and mechanical/thermal properties. **Composites: Part A**, n. 43, p.735–741, 2012.

VORONOVA, M.I.; ZAKHAROV A.G.; KUZNETSOV, O.Y.; SUROV, O.V. The effect of drying technique of nanocellulose dispersions on properties of dried materials. **Materials Letters**, n. 68, p. 164-167, 2012.

WESSLING, B.; POSDORFER, J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results. **Electrochimica Acta**, n. 44, p. 2139 - 2147, 1999.

XIE, Y.; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites: Part A**, n. 41, p. 806–819, 2010.

YANG, C.; CHEN, C.; PAN, Y.; LI, S.; WANG, F.; LI, J.; LI, N.; LI, X.; ZHANG, Y.; LI. D. Flexible highly specific capacitance aerogel electrodes based on cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline. **Electrochimica Acta**, n. 182, p. 264–271, 2015.

YOUSSEF, A. M.; EL-SAMAHY, M. A.; REHIM, M. H. A. Preparation of conductive paper composites based on natural cellulosic fibers for packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, n. 89, p. 1027– 1032, 2012.

YOKOYAMA, K.; YAMADA, D.; SAKAI, J. Corrosion and hydrogen absorption of commercially pure zirconium in acid fluoride solutions. **Corrosion Science**, n. 73, p. 375–381, 2013.

YU, M.; YANG, R.; HUANG, L.; CAO, X.; YANG, F.; LIU, D. Preparation and characterization of bamboo nanocrystalline cellulose. **BioResources**, n. 7, p. 1802 - 1812, 2012.

ZHENG, Y.; WANG, W.; HUANG, D.; WANG, A. Kapok fiber oriented-polyaniline nanofibers for efficient Cr(VI) removal. **Chemical Engineering Journal**, n. 191, p. 154–161, 2012.